

542,917

Rec'd PCT/PTO 21 JUL 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

10/542917

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年8月12日 (12.08.2004)

PCT

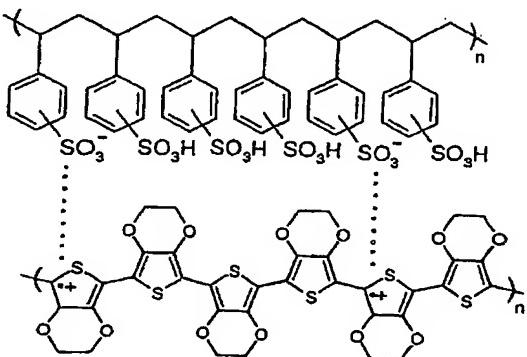
(10)国際公開番号
WO 2004/067637 A1

(51) 国際特許分類 ⁷ :	C08L 101/00,	特願2003-404884 特願2003-404885	2003年12月3日 (03.12.2003)	JP
65/00, H01B 1/12, H01M 4/86, 8/10			2003年12月3日 (03.12.2003)	JP
(21) 国際出願番号:	PCT/JP2004/000713	(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): トッパン・フォームズ株式会社 (TOPPAN FORMS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8311 東京都港区東新橋1-7-3 Tokyo (JP).		
(22) 国際出願日:	2004年1月27日 (27.01.2004)			
(25) 国際出願の言語:	日本語	(72) 発明者; および		
(26) 国際公開の言語:	日本語	(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 奥崎秀典 (OKUZAKI,Hidenori) [JP/JP]; 〒400-0005 山梨県甲府市北新1丁目2-6 北新第3住宅403号 Yamanashi (JP). 石原将義 (ISHIHARA,Masayoshi) [JP/JP]; 〒183-0016 東京都府中市八幡町3-20-1 トッパン・フォームズ府中寮206号室 Tokyo (JP). 遠藤康博 (ENDO,Yasuhiro) [JP/JP]; 〒192-0053 東京都八王子市八幡町11-5 エルフレア八王子1202 Tokyo (JP). 高橋裕也 (TAKAHASHI,Yuya) [JP/JP]; 〒246-0034 神奈川県横浜市瀬谷区南瀬谷2-18-12 Kanagawa (JP).		
(30) 優先権データ:		(74) 代理人: 志賀正武, 外 (SHIGA,Masatake et al.); 〒104-8453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 Tokyo (JP).		
特願2003-19120 特願2003-364767	2003年1月28日 (28.01.2003) JP			
特願2003-379628	2003年10月24日 (24.10.2003) JP			
特願2003-380427	2003年11月10日 (10.11.2003) JP			
特願2003-381700	2003年11月10日 (10.11.2003) JP			
特願2003-381701	2003年11月11日 (11.11.2003) JP			
	2003年11月11日 (11.11.2003) JP			

[統葉有]

(54) Title: CONDUCTIVE POLYMER GEL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, ACTUATOR, PATCH LABEL FOR ION INTRODUCTION, BIOELECTRODE, TONER, CONDUCTIVE FUNCTIONAL MEMBER, ANTISTATIC SHEET, PRINTED-CIRCUIT MEMBER, CONDUCTIVE PASTE, ELECTRODE FOR FUEL CELL, AND FUEL CELL

(54) 発明の名称: 導電性高分子ゲル及びその製造方法、アクチュエータ、イオン導入用パッチラベル、生体電極、トナー、導電機能部材、帯電防止シート、印刷回路部材、導電性ペースト、燃料電池用電極、並びに燃料電池



(57) Abstract: A conductive polymer gel which comprises water as a major component, a conductive conjugated polymer, and a surfactant and/or an alcohol. It may contain an electrolyte. The conductive conjugated polymer may be doped with a dopant. The conductive polymer gel is obtained by adding a surfactant and/or an alcohol to a colloidal dispersion of a conductive conjugated polymer and/or to a solution of a conductive conjugated polymer and allowing the mixture to stand to thereby cause it to gel.

(57) 要約: 導電性高分子ゲルは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、界面活性剤および/またはアルコールを含み、電解質を含んでもよい。前記導電性共役系高分子はドーパントがさらにドーピングされていてもよい。導電性高分子ゲルは、導電性共役系高分子コロイド分散液および/または導電性共役系高分子溶液に、界面活性剤および/またはアルコールを添加し、静置することによりゲル化させて得られる。

WO 2004/067637 A1



(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

導電性高分子ゲル及びその製造方法、アクチュエータ、イオン導入用パッチラベル、生体電極、トナー、導電機能部材、帯電防止シート、印刷回路部材、導電性ペースト、燃料電池用電極、並びに燃料電池

技術分野

本発明は、容易にゲル化し、良好な導電性を備える導電性高分子ゲル及びその製造方法に関する。さらに本発明は、前記導電性高分子ゲルを用いたアクチュエータ、イオン導入用パッチラベル、及び生体電極、前記導電性高分子ゲルを用いたトナー、前記トナーを用いた導電機能部材、帯電防止シート、印刷回路部材、前記導電性高分子ゲルを用いた導電性ペースト、前記導電性高分子ゲルを用いた燃料電池用電極、及び前記燃料電池用電極を用いた燃料電池に関する。

背景技術

従来、導電性高分子ゲルとしては、例えば以下に示すものが知られている。

(1) 特開2001-406号公報(文献1)には、局部的な生体電気信号の測定および電気治療などに使用される生体用電極に好適な導電性高分子ゲルが開示されている。この導電性高分子ゲルは、水洗いしても粘着力が低下しないばかりか、水洗いすることによって粘着力が回復する。この導電性高分子ゲルは、架橋された合成高分子、水、多価アルコールおよび電解質塩を含む。架橋された合成高分子の割合が18~25質量%の範囲にあるとき、作製されたゲル中に占める高分子主鎖の割合が適度となり、腰強度の充分なゲルとなる。ゲル体の網目構造中に封入された電解液を安定に維持できるため、前記特性を有する導電性高分子ゲルが得られる。

(2) Synthetic Metals 99 (1999) 53-59 (文献2)には、モノマーを電解重合(electropolymerization)する製法により、3次元的なネットワークを形成したゲル状のポリチオフェンからなる固体フィルムが得られることが開示されている。この製法によれば、モノ

マーの重合とゲル化が同一の工程で行われる必要がある。

しかし、前記従来技術による導電性高分子ゲル及びその製法には、次に述べるような問題があった。

前記（1）の導電性高分子ゲルは、電解質を含み、この電解質が導電性を発揮するため、水の凝固点以下の温度域に晒された場合、導電性が不安定となるか、あるいは導電性が確保できなくなるおそれがある。すなわち、従来の導電性高分子ゲルは、水の凝固点以下の低温の雰囲気では、良好な導電性を維持することは困難であった。

一方、前記（2）の導電性高分子ゲルは、電解質を含むことなく導電性を発揮するが、モノマーの重合とゲル化が同一の工程で行われる必要があるため、工程が複雑となり、制御性という観点からは高度な技術を求められる。

回路基板形成用のトナーとしては、特開2002-151828号公報（文献3）および特開2003-255594号公報（文献4）に開示されたように、金属粒子等のコア部とこのコア部の表面を被覆する絶縁性の樹脂部とから構成されたものが用いられている。

金属粒子を含有するトナーを印刷回路基板や電子部品の製造に用いた場合、印刷回路基板や電子部品を廃棄する際に、トナーを構成する金属粉末と、樹脂部などの有機成分とを分離することが困難である。したがって、資源のリサイクルが難しい。

特に、従来の回路基板形成用のトナーは、金属粒子をコア部としており、このトナーを用いて製造された印刷回路基板や電子部品を焼却しても、金属成分は残留する。

導電性ペーストは、金属粉末等の導電性材料と樹脂バインダとの混合物である。導電性ペーストを、樹脂フィルムや基板等の基材に塗布後、加熱等を行い硬化させることによって、基材に導電性を付与できる。このため、RF-ID (Radio Frequency-Identification: 電波方式認識) 用のアンテナコイル、プリント回路基板の回路、液晶ディスプレイの電極、キーボードのメンブレン回路等の印刷回路基板を形成する際に利用されている。印刷回路基板以外にも、電子部品の端子やリード線の接着や、積層セラミックコンデンサの内部導体膜（層間接続導電層）

の形成等にも利用されている。

導電性ペーストとしては、特開平1-159906号公報（文献5）や特開平9-306240号公報（文献6）に開示されたように、金属粉末を主成分とし、この金属粉末を樹脂ビヒクル（樹脂バインダ）中に分散したものが知られている。

このような導電性ペーストが用いられた印刷回路基板や電子部品を廃棄する際、導電性ペーストを構成する金属粉末と、樹脂ビヒクルなどの有機成分とを分離することが困難である。したがって、やはり資源のリサイクルが困難である。

高分子電解質型燃料電池（以下、PEFC：Polymer Electrolyte Fuel Cell）は、電解質として固体高分子膜が用いられ、80～100°Cの低温度で作動し、また小型軽量化が可能であるため、電気自動車等の移動車両用の電源として実用化が期待されている。

PEFCに関する技術の一例が、特開2003-282078号公報（文献7）に開示されている。図22は、従来のPEFCの発電部を構成するセル3101の模式図である。セル3101は、高分子電解質膜3102と、高分子電解質膜3102の両側に設けられた燃料極（負極）3131と空気極（正極）3132とを有する。電極3103となる燃料極3131と空気極3132は、集電体としてカーボンペーパなどの多孔質の支持層3161a, 3161bと、支持層3161a, 3161b上に設けられた触媒層3162a, 3162bとから構成されている。

燃料極3131と空気極3132は、触媒層3162a, 3162bをそれぞれ高分子電解質膜3102に接触させた状態で高分子電解質膜3102の両側に設けられている。

燃料極3131には、水素ガスが供給されており、水素ガスは、燃料極3131上の触媒層3162aに吸着されて水素イオンと電子となる。生成された水素イオンは、高分子電解質膜3102中を水と一体となって空気極3132側へ移動し、電子は燃料極3131から外部回路（図示省略）を通って空気極3132に流れる。

空気極3132には、酸素ガスが供給されており、酸素ガスは、空気極3132上の触媒層3162bに吸着され、この酸素分子と、燃料極3131から移動

してきた水素イオンと電子とから水が生成される。

触媒層3162a, 3162bとしては、主に白金や白金合金が用いられているが、白金は高価であり、PEFCに係るコストが高くなる。白金の使用量を低減するために、様々な技術が報告されている。しかし、燃料極3131では、水素ガス中に微量含まれる一酸化炭素による触媒被毒の影響によって触媒能が低下するため、白金を多く用いる必要がある。よって、白金使用量を低減することは困難である。

さらに、燃料極3131と空気極3132は、支持層3161a, 3161bと触媒層3162a, 3162bの2層から構成され、その膜厚が厚い。したがって、電極3103や燃料電池の薄型化には限界があった。

発明の開示

本発明に係る導電性高分子ゲルは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、および、界面活性剤およびアルコールの少なくとも一方を含む。

本発明の導電性高分子ゲルは、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリセレノフェンなどの導電性共役系高分子自体をゲル化して形成されたもので、必須成分として塩化マグネシウムなどの電解質を含まない。すなわち、水を主成分とし、導電性共役系高分子、界面活性剤および／またはアルコールを含む導電性高分子ゲルを構成する導電性共役系高分子が導電性をもたらしているので、水の凝固点以下の温度域からなる雰囲気に晒された場合でも、この導電性高分子ゲルは良好な導電性が保たれる。

よって、本発明の導電性高分子ゲルは外気が水の凝固点以下というような過酷な条件下で安定した機能の発揮が求められる、例えば電池の電解質など電解刺激応答、吸湿応答や感熱応答といった機能性ゲルなどとして導電性を利用した各種用途に適用可能である。

導電性高分子ゲルは電解質を含んでいてもよい。電解質を含有することにより、一段と優れた導電性を備える。

導電性高分子ゲルに含まれる導電性共役系高分子は、敢えてドーパントをドーピングしなくとも、電解質を加えることなく導電性を示す。本発明における導電

性共役系高分子、それを用いたゲルは、電子伝導とイオン伝導の両者を備えており、水の凝固点以下の温度域からなる雰囲気に晒されるような事態に陥っても、導電性は損なわれることがない。

前記導電性共役系高分子としては、例えばポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリセレノフェン、ポリイソチアナフテン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフェンビニレン、ポリペリナフタレン、ポリアントラセン、ポリナフタリン、ポリピレン、ポリアズレン、およびこれらの誘導体から選択された少なくとも1つが挙げられる。中でも、安定性や信頼性が高く、入手も容易であることから、ポリピロールまたはポリチオフェンが好適に用いられる。

前記ドーパントとしては、例えばヨウ素、フッ化砒素、塩化鉄、過塩素酸、スルホン酸、ペーフルオロスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、硫酸、塩酸、硝酸、およびこれらの誘導体から選択された少なくとも1つが挙げられる。中でも、高い導電性を容易に調整できることから、ポリスチレンスルホン酸が好ましい。

前記界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸またはそのエステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸またはそのエステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩、アルキルナフタレンスルホン酸またはその塩、アルキルスルホコハク酸またはその塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸またはその塩、ナフタレンスルホン酸またはそのホルマリン縮合物及びこれらの誘導体から選択された少なくとも一つが挙げられる。中でも、ゲル化後における化学的安定性から、アルキルベンゼンスルホン酸が好ましい。

前記アルコールとしては、例えばイソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、エリスリトール、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール及びこれらの誘導体から選択された少なくとも一つが挙げられる。中でも、炭素数3以上の一価アルコール、もしくは多価アルコールが好ましく、特にエチレングリコール及びポリエチレングリコールがより好ましい。

本発明に係る導電性高分子ゲルの製造方法は、導電性共役系高分子コロイド分散液および／または導電性共役系高分子溶液に、界面活性剤および／またはアル

コールを添加して静置することにより前記導電性共役系高分子コロイド分散液および／または導電性共役系高分子溶液をゲル化させる。

前記製法では、予め重合してある導電性共役系高分子コロイド分散液および／または導電性共役系高分子溶液を出発原料として用いることから、従来法のようにモノマーの重合とゲル化とを同一の工程で実施する必要がない。導電性共役系高分子コロイド分散液および／または導電性共役系高分子溶液に、添加物として界面活性剤および／またはアルコールを気泡などが発生しないように注ぎ入れて添加する。次いで、通常の大気圧雰囲気にある開放空間あるいは密閉空間内に、所定時間振動が加わらない状態で静置するだけで、3次元的なネットワークが形成されて容易にゲル化し、上述した良好な導電性を示す導電性高分子ゲルが安定して得られる。

本発明に係るアクチュエータは、導電性高分子ゲルで形成されたアクチュエータ本体を有し、前記導電性高分子ゲルは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、および、界面活性剤およびアルコールの少なくとも一方を含む。アクチュエータ本体は、例えば短冊状、螺旋状、リング状、円板状、樹形、不定形状などいかなる形状であってもよいが、特に短冊状の場合には力の制御が容易で好ましい。短冊状とは、厳密な直方体状のみを意味するのではなく、幅および厚さが長手方向に若干変化していてもよい。

この導電性高分子ゲルならば、浸漬させる溶液を、水と、例えばアセトンなどからなる溶剤とに置換するだけで、所定形状に加工した導電性高分子ゲルはその長手方向に伸び縮みする動作を繰り返す。よって、アクチュエータとして利用できる。

本発明に係るイオン導入用パッチラベルは、パッドの一方の面上に離間して配されるアノードおよびカソードからなる電極とを備える。前記パッドの他方の面を被検体に接触させ、前記電極間に電流を流すことにより、前記被検体に対して局所的に処理剤を導入する。前記パッドは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、界面活性剤および／またはアルコールを含む導電性高分子ゲルからなる。

このイオン導入用パッチラベルにおいては、パッドが、水を主成分とし、導電性共役系高分子、界面活性剤および／またはアルコールを含む導電性高分子ゲル

から構成されているので、パッドにおける電子伝導とイオン伝導とのバランスが保たれる。これにより、パッドをなすゲル層の薄肉化が図れることから、イオン導入用パッチラベルの薄型化が可能となる。

本発明に係る生体電極は、電極素子と、前記電極素子と被検体との間を電気的および物理的に結ぶ部材とを備える。前記部材は、水を主成分とし、導電性共役系高分子、界面活性剤および／またはアルコールを含む導電性高分子ゲルからなる。

この生体電極においては、電極素子と被検体との間を電気的および物理的に結ぶ部材が、水を主成分とし、導電性共役系高分子、界面活性剤および／またはアルコールを含む導電性高分子ゲルから構成されているので、ゲルの作製条件により電子伝導およびイオン伝導を任意に選択できる。このゲルは電子伝導とイオン伝導とを両方備えているので、前記部材をなすゲル層を薄くしても良好な導電性が確保され、正確な測定が可能となる。さらに、このゲルはその形状を長時間に亘って安定して保持できるので、電極素子と被検体との間を電気的および物理的に良好に結ぶことができる。

本発明に係るトナーは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、界面活性剤および／またはアルコールを含んでなる導電性高分子ゲルからなるコア部と、前記コア部の表面に設けられた樹脂部とを有する。

従来の配線形成用トナーでは、コア部として金属粒子が用いられていた。これに対して本発明では、コア部として、従来の金属粒子の代わりに導電性高分子ゲルが用いられたことによって、トナー中の金属成分の含有量を従来に比べて低減できる。コア部は球に近い形状であることが望ましいが、それには限定されない。

かかるトナーにおいて、前記導電性共役系高分子は、ドーパントがさらにドーピングされていてもよい。これにより、導電性高分子ゲルのキャリヤの濃度を高めることができ、導電性を向上できる。

本発明に係る第1の導電機能部材は、基材と、前記基材の少なくとも一面に設けられたトナーからなる導電部とを備える。前記トナーは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、界面活性剤および／またはアルコールを含んでなる導電性高分子ゲルからなるコア部と、前記コア部の表面に設けられた樹脂部とからなる。

本発明に係る帯電防止シートは、基材と、前記基材の少なくとも一面に設けられたトナーからなる導電部とを備える。前記導電部は、面状の形態をなしており、前記トナーは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、界面活性剤および／またはアルコールを含んでなる導電性高分子ゲルからなるコア部と、前記コア部の表面に設けられた樹脂部とからなる。

本発明に係る第1の印刷回路部材は、基材と、前記基材の少なくとも一面に設けられたトナーからなる導電部とを備える。前記導電部は、線状の形態をなしており、前記トナーは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、界面活性剤および／またはアルコールを含んでなる導電性高分子ゲルからなるコア部と、前記コア部の表面に設けられた樹脂部とからなる。

前記トナーは、従来の配線形成用トナーに比べて金属成分の含有量が低減されている。このため、前述した第1の導電機能部材、帯電防止シート、第1の印刷回路部材では、導電部が前記トナーから構成されたことによって、金属成分の含有量を従来に比べて低減できる。

本発明に係る導電性ペーストは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、界面活性剤および／またはアルコールを含んでなる導電性高分子ゲルと、導電性粉末と、樹脂バインダとを有する。

これにより、十分な導電性を得るために必要となる導電性粉末の含有量を従来に比べて低減できる。導電性ペースト中の導電性高分子ゲルは、樹脂バインダと同じ高分子化合物（有機化合物）であり、なじみ易く相容性に優れる。

かかる導電性ペーストの構成において、前記導電性共役系高分子は、ドーパントがさらにドーピングされていてもよい。これにより、導電性高分子ゲルのキャリヤの濃度を高めることができ、導電性を向上できる。

本発明に係る第2の導電機能部材は、基材と、前記基材の少なくとも一面に設けられた導電性ペーストからなる導電部とを備える。前記導電性ペーストは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、界面活性剤および／またはアルコールを含んでなる導電性高分子ゲルと、導電性粉末と、樹脂バインダとからなる。

本発明に係る第2の印刷回路部材は、基材と、前記基材の少なくとも一面に設けられた導電性ペーストからなる導電部とを備える。前記導電部は、線状の形態

をなしており、前記導電性ペーストは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、界面活性剤および／またはアルコールを含んでなる導電性高分子ゲルと、導電性粉末と、樹脂バインダとからなる。これにより、前記した第2の導電機能部材と第2の印刷回路部材では、十分な導電性を得るために必要となる導電性粉末の含有量を従来に比べて低減できる。

第2の印刷回路部材の構成において、線状の形態のアンテナをなし、前記アンテナにICチップが接続されていてもよい。これにより、非接触型ICメディアとして使用できる。

本発明に係る燃料電池用電極は、水を主成分とし、導電性共役系高分子、界面活性剤及び／又はアルコールを含んでなる導電性高分子ゲルを含む。

導電性高分子ゲルを燃料極として用いた場合、導電性高分子ゲルに包含された水に、水素ガスを溶解させて水素イオンと電子に解離させることができる。導電性高分子ゲルを空気極として用いた場合、導電性高分子ゲルに包含された水に、酸素ガスを溶解させて取り込むことができる。このため、従来の白金等の触媒層を担持させた支持層からなる燃料電池用電極を、導電性高分子ゲルによって代替できる。

上記燃料電池用電極において、前記導電性共役系高分子は、ドーパントがさらにドーピングされていてもよい。これにより、導電性高分子ゲルのキャリヤの濃度を高めることができ、導電性を向上できる。

本発明に係る燃料電池は、電解質を挟んで第一電極と第二電極とが少なくとも配されたセルを、1つ又は2つ以上積層してなる発電部を有する燃料電池において、前記第一電極及び／又は前記第二電極が、水を主成分とし、導電性共役系高分子、界面活性剤及び／又はアルコールを含んでなる導電性高分子ゲルを含む。

これにより、燃料電池用電極として、従来のように白金等の触媒層を担持させた支持層を用いた場合に比べて、安価に製造でき、かつ燃料電池を用いた発電装置の薄型化が可能となる。

図面の簡単な説明

図1は、導電性ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)ーポリ(スチレ

ンスルホン酸) (P E D O T / P S S) の分子構造を模式的に示す説明図である。

図 2 A は、P E D O T / P S S のコロイド水分散液を模式的に示す説明図であり、図 2 B は、図 2 A に示した P E D O T / P S S のコロイド水分散液に、界面活性剤を添加してゲル化して得られた本発明の導電性高分子ゲルを模式的に示す説明図である。

図 3 は、本発明に係る局所的処理剤イオン導入用パッチラベルの一例を示す概略断面図である。

図 4 は、本発明に係る局所的処理剤イオン導入用パッチラベルの他の一例を示す概略断面図である。

図 5 は、本発明に係る局所的処理剤イオン導入用パッチラベルの他の一例を示す概略断面図である。

図 6 は、本発明に係る生体電極の一例を示す概略断面図である。

図 7 は、本発明に係る生体電極の他の一例を示す概略断面図である。

図 8 は、本発明に係る生体電極の他の一例を示す概略断面図である。

図 9 は、本発明に係る生体電極の他の一例を示す概略断面図である。

図 10 は、本発明に係る生体電極の他の一例を示す概略断面図である。

図 11 は、本発明のトナーの一例を示す断面模式図である。

図 12 は、導電性共役系高分子の分子構造の一例を示す模式図である。

図 13 A は、P E D O T / P S S のコロイド水分散液を模式的に示す説明図であり、図 13 B は、本発明の導電性高分子ゲルの一例を模式的に示す説明図である。

図 14 は、帯電防止シートの一例を示す断面模式図である。

図 15 は、本発明の導電性ペーストの一例を示す模式図である。

図 16 は、導電性共役系高分子の分子構造の一例を示す模式図である。

図 17 A は、P E D O T / P S S のコロイド水分散液を模式的に示す説明図であり、図 17 B は、本発明の導電性高分子ゲルの一例を模式的に示す説明図である。

図 18 は、本発明の第 2 の印刷回路部材の一例を示す平面図である。

図 19 は、本発明の燃料電池のセルの一例を示す模式図である。

図20は、導電性共役系高分子の分子構造の一例を示す模式図である。

図21Aは、PEDOT/PSSのコロイド水分散液を模式的に示す説明図であり、図21Bは、本発明の導電性高分子ゲルの一例を模式的に示す説明図である。

図22は、従来の燃料電池のセルの一例を示す模式図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照しつつ、本発明の好適な実施例について説明する。ただし、本発明は以下の各実施例に限定されるものではなく、例えばこれら実施例の構成要素同士を適宜組み合わせてもよい。

本発明では、導電性共役系高分子コロイド分散液および／または導電性共役系高分子溶液（以下、導電性共役系高分子コロイド分散液）、または、ドーパントでドーピングされた導電性共役系高分子コロイド分散液に、界面活性剤および／またはアルコールを添加して、ゲル化条件下におく。これにより、前記導電性共役系高分子コロイド分散液をゲル化させ、導電性高分子ゲルを得る。

導電性高分子ゲルは、後述する実施例に示すように、導電性を有するゲルであり、「高粘度を有するが流動する流体」とは異なる性質を有する。例えば大気圧下、常温において本発明の導電性高分子ゲルが入ったビーカーなどの容器を傾斜させたり、逆さまにして流出させようとしても、本発明の導電性高分子ゲルはビーカーなどから外に流出しない。

図1は、導電性を有するポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルホン酸)(PEDOT/PSS)の分子構造を模式的に示す説明図である。

図2Aは、PEDOT/PSSのコロイド水分散液を模式的に示す説明図である。図2Bは、図2Aに示したPEDOT/PSSのコロイド水分散液に、界面活性剤を添加してゲル化して得られた本発明の導電性高分子ゲルを模式的に示す説明図である。

図2Aに示したように、PEDOT/PSSのコロイド水分散液1は、水2中にPEDOT/PSS分子3が分散している。このPEDOT/PSSのコロイ

ド水分散液1に、界面活性剤4を添加してゲル化条件に置くことにより、図2Bに示したように、界面活性剤4を介して3次元的なネットワークが形成され、その中に水2を包含して容易にゲル化し、導電性高分子ゲル5が得られる。

PEDOT/PSSのコロイド水分散液に、界面活性剤（および／またはアルコール）を添加してゲル化条件に置くことによりゲル化するのは、物理的あるいは化学的に3次元的なネットワークが形成されることによるものと考えられる。得られたゲルが導電性を示すのは電子伝導性および／またはイオン伝導性によるものと考えられる。勿論これらの考え方には限定されない。

本発明ではゲル化条件は特に限定されない。後述する実施例に示すように、例えば、導電性共役系高分子コロイド水分散液に、大気圧下、常温などの条件で界面活性剤および／またはアルコールを添加してよく混合した後、氷結温度以上沸騰温度以下の温度範囲内の所定の温度に所定時間静置することにより容易にゲルを得ることができる。

ゲルを得るための温度は限定されないが、好ましくは5～90°Cであり、さらに、導電性が高く、取扱い性のよい固いゲルを得るために50°C以上の温度が望ましい。

静置する際の温度や時間は、導電性共役系高分子コロイド分散液の種類、界面活性剤およびアルコールの種類やその組合せや添加量などにより異なる。効率よくゲル化でき、良好なゲルが得られる温度や時間を適宜選定することが望ましい。

導電性共役系高分子コロイド分散液は、(1)ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリセレノフェン、ポリイソチアナフテン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフェンビニレン、ポリペリナフタレン、ポリアントラセン、ポリナフタリン、ポリピレン、ポリアズレン、およびこれらの誘導体から選択された少なくとも1つの導電性共役系高分子；および(2)ヨウ素、フッ化砒素、塩化鉄、過塩素酸、スルホン酸、ペーフルオロスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、硫酸、塩酸、硝酸、およびこれらの誘導体から選択された少なくとも1つのドーパントでドーピングしたこれらの導電性共役系高分子；の少なくとも一つを、分散媒(例えば水)中にコロイド状態で分散させたものである。

具体的には、例えば、3, 4-エチレンジオキシチオフェンをトルエンスルホン酸鉄（III）などの触媒の存在下で重合して得られるポリ（3, 4-エチレンジオキシチオフェン）-ポリ（スチレンスルホン酸）（以下、PEDOT/PSSと称す）のコロイド水分散液を挙げることができる。このコロイド水分散液は、商品名：Baytron P（導電性ポリマー（PEDOT/PSS）の濃度約1.3質量%、バイエル社製）として市販されている。

導電性共役系高分子溶液は、前記導電性共役系高分子を例えれば水あるいは有機溶剤などに溶解したものである。

導電性共役系高分子コロイド分散液や導電性共役系高分子溶液は、単独で使用できるが、両者を任意の割合で組み合わせて使用することもできる。

本発明で用いる界面活性剤は、特に限定されるものではなく、公知のカチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤あるいはこれらの2種以上の混合物から選択された少なくとも1つの界面活性剤を用いることができる。

カチオン性界面活性剤としては、例えば第4級アルキルアンモニウム塩、ハログン化アルキルピリジニウムなどを挙げることができる。

アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキル硫酸またはそのエステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸またはその塩、アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩、アルキルナフタレンスルホン酸またはその塩、アルキルスルホコハク酸またはその塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸またはその塩、脂肪酸またはその塩、ナフタレンスルホン酸またはそのホルマリン縮合物などを挙げることができる。

両性界面活性剤としては、例えば、アルキルベタイン、アミンオキサイド、加水分解コラーゲンなどを挙げることができる。

非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ひまし油、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノール

アミド、あるいはこれらの誘導体などを挙げることができる。

界面活性剤の中でも、長鎖アルキルベンゼンスルホン酸がゲル化効率が向上するため特に好ましく使用できる。

界面活性剤の導電性高分子ゲル中の添加量は、特に限定されるものではないが、通常、導電性高分子 1 質量部に対して 0.1 ~ 30 質量部が好ましく、さらに好ましくは 0.5 ~ 10 質量部である。0.1 質量部未満ではゲル化しないおそれがあり、30 質量部を超えるとやはりゲル化しないおそれがある。

アルコールは、特に限定されるものではなく、公知の 1 価アルコールおよび多価アルコールあるいはこれらの 2 種以上の混合物から選択された少なくとも 1 つのアルコールを用いることができる。

1 価アルコールとしては、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどの分枝状あるいは直鎖状アルコール、環状アルコール、ポリマー状アルコールあるいはこれらの 2 種以上の混合物などを挙げることができる。

多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類、グリセリン、エリスリトール、キシリトール、ソルビトールなどの鎖状多価アルコール、グルコース、スクロールなどの環状多価アルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコールなどのポリマー状多価アルコールあるいはこれらの 2 種以上の混合物などを挙げることができる。

アルコールの中でも、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコールが好ましく使用できるが、中でも多価アルコールであるエチレングリコールやポリエチレングリコールは次の理由から好適である。エチレングリコールは低濃度でもゲル化させる効果があり、揮発性がないため特に好ましく使用できる。ポリエチレングリコールの分子量は特に限定されないが、分子量 400 のものより分子量 1000 のものの方が添加量が少なくて済むので好ましい。

アルコールの導電性高分子ゲル中の濃度は、特に限定されるものではないが、通常導電性高分子 1 質量部に対して 1 ~ 70 質量部が好ましく、さらに好ましくは 10 ~ 50 質量部である。1 質量部未満ではゲル化しないおそれがあり、70 質量部を超えると薄くなり過ぎてやはりゲル化しないおそれがあり好ましくない。

界面活性剤とアルコールは、単独で使用できるが、両者を任意の割合で組み合わせて使用することもできる。界面活性剤とアルコールを併用する場合の両者の比率は特に限定されるものではない。

以下では、本発明に係る導電性高分子ゲルの製法として代表的な2つの手法について説明する。

<第一の手法>

第一の手法は、通常のバイアル瓶内で作製する方法であり、その作業手順を次に示す。

- (1 a) Baytron P をバイアル瓶にピペットで滴下し、量り取る。
- (1 b) そこへ、エチレングリコール等の添加剤を同様にピペットで滴下し添加する。
- (1 c) バイアル瓶の蓋を室温・大気中で閉めて密閉し、バイアル瓶中の溶液を回すようにして静かに手でバイアル瓶を1分ほど振とうする。
- (1 d) バイアル瓶を密閉したまま、温度条件10°C (:冷蔵庫内)、25°C (:室内)、50°C (:加熱炉内)に保たれた環境下に、安定した場所に立て、静置する。その際、バイアル瓶を取り巻く雰囲気は、それぞれの温度下での空気とする。
- (1 e) 約3日後、ゲル化しているのを確認したうえ取り出し、室温程度に戻った後に冷暗所 (5°Cから10°C) に保存する。

上述した(1 a)～(1 e)により、導電性高分子ゲルがバイアル瓶内に得られる。

<第二の手法>

第二の手法は、フィルム状ゲルを作製する方法であり、その作業手順を次に示す。

- (2 a) 第一の手法の(1 c)で得られたエチレングリコールを添加した溶液を、PYREX (登録商標) 製のガラスの受け皿に気泡を入れずに、静かに注ぎ入れ、皿の底に完全に満たす。その際、受け皿を取り巻く外気は、それぞれの温度下での空気とする。

(2 b) 50℃設定温度下（：加熱炉内）、水平で安定した場所に、常圧・空气中に静置する。

(2 c) 約3日後、ゲル化しているのを確認した上、取り出して室温程度にもどるまで静置する。

(2 d) 蒸留水を霧吹きでゲル表面全体にかけて30秒程度、室温・大気中で静置する。

(2 e) ゲル表面が満たされる程度の量の溶剤、例えばアセトンを静かに皿の端の方から注ぎ入れる。

(2 f) 受け皿の底とゲルの間に鋭利な治具、例えばピンセットの先端部を入れ、ゲルを剥がし取る。

(2 g) 剪断手段、例えば剃刀の刃を用い、ゲルをゆっくりと引き切り、ゲルを任意の幅・長さに切り分ける。

上述した(2 a)～(2 g)により、短冊状に加工してなる導電性高分子ゲルが得られる。

導電性高分子ゲルの電気的特性である導電性と起電力は、例えば次に示す方法により確認できる。

<導電性の測定法>

(3 a) 前記(1 c)で得られた調製液内に、上底と下底が空いている、内径5mm、高さ10mmの円筒状セルを入れて、ゲルを形成させる。

(3 b) ゲルが形成された場合、円筒内部にゲルが内包された状態でセルを大気中に取り出す。

(3 c) 大気中において、円筒状セルの上底と下底をなしているゲルの露出部それぞれに、各露出部を覆うように全面に白金電極を設置する。

(3 d) 円筒状セルに内包されたゲルの両端を、前記白金電極で挟み、2端子法により導電性の測定を行った。

<起電力の測定法>

(4 a) 前記(1 e)で得られたゲルを絶縁性材料からなる容器、例えばビーカ

一に移し、電極として銅板とアルミ板を1cm程度間隔を開けて、ゲルに差し込み固定する。

(4 b) 電極をなす両板と銅製のリード線を介して、テスターを連結し、測定回路を形成する。

(4 c) 測定回路を接続した直後に得られた電位を、テスターで読み取る。

上述した(4 a)～(4 c)により、導電性高分子ゲルの起電力は簡易に測定できる。

トナーの実施形態

図11は、本発明の一実施形態のトナー1001の一例を示す断面模式図である。トナー1001は、導電性高分子ゲル1002からなる略球状のコア部1011と、コア部1011の表面に設けられた樹脂部1012とを有する。

トナー1001の粒子径は、 $15\mu\text{m}$ 以下が好ましく、更に好ましくは $8\mu\text{m}$ 以下である。これにより、優れた解像度が実現でき、例えば、トナー1001を基材等に転写、定着する際、線幅の微細なパターン配線を形成できる。

導電性高分子ゲル1002は、図13Bに示したように水1021を主成分とし、導電性共役系高分子1022、界面活性剤1023及び／又はアルコールを含んでなる。

導電性高分子ゲル1002は、導電性共役系高分子1022自体が、界面活性剤1023及び／又はアルコールによってゲル化して形成されたものであり、例えば特願2003-19120にて提案されたものが適用できる。

図13Bに示した導電性共役系高分子1022の分子構造の一例を図12に模式図として示す。この導電性共役系高分子1022は、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルホン酸) (以下、PEDOT/PSS) であり、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (以下、PEDOT) に、ドーパントとしてポリスチレンスルホン酸 (以下、PSS) がドープされたものである。

図13Aは、PEDOT/PSSのコロイド水分散液を模式的に示す説明図であり、図13Bは、図13Aに示したPEDOT/PSSのコロイド水分散液に、

界面活性剤 1023 を添加してゲル化して得られた本発明の導電性高分子ゲル 1002 の一例を模式的に示す説明図である。

図 13A に示したように、PEDOT/PSS のコロイド水分散液は、水 1021 中に PEDOT/PSS 分子が分散している。この PEDOT/PSS のコロイド水分散液に、界面活性剤 1023 を添加してゲル化条件に置くことにより図 13B に示したように、界面活性剤 1023 を介して 3 次元的なネットワークが形成され、その中に水 1021 を包含して容易にゲル化し、導電性高分子ゲル 1002 が得られる。

このように PEDOT/PSS のコロイド水分散液に、界面活性剤 1023 (および/またはアルコール) を添加してゲル化条件に置くことによりゲル化するのは、物理的あるいは化学的に 3 次元的なネットワークが形成されることによるものと考えられ、得られたゲルが導電性を示すのは電子伝導性および/またはイオン伝導性によるものと考えられる。勿論これらの考え方には限定されない。

導電性共役系高分子 1022 としては、例えばポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリセレノフェン、ポリイソチアナフテン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフェンビニレン、ポリペリナフタレン、ポリアントラセン、ポリナフタリン、ポリピレン、ポリアズレン、およびこれらの誘導体から選択された少なくとも 1 つが挙げられるが、中でも、安定性や信頼性が高く、入手も容易であることから、ポリピロール又は図 12 に示したポリチオフェンが好適に用いられる。

導電性共役系高分子 1022 は、ドーパントでドーピングされていることが好ましく、これにより導電性高分子ゲル 1002 のキャリヤの濃度が高くなり、導電性を向上できる。

ドーパントとしては、例えばヨウ素、フッ化砒素、塩化鉄、過塩素酸、スルホン酸、ペーフルオロスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、硫酸、塩酸、硝酸、およびこれらの誘導体から選択された少なくとも 1 つが挙げられるが、中でも、高い導電性を容易に調整できることから、ポリスチレンスルホン酸が好ましい。

導電性共役系高分子 1022 のコロイド分散液としては、例えば、3, 4-エ

チレンジオキシチオフェンをトルエンスルホン酸鉄（III）などの触媒の存在下で重合して得られるポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）-ポリ（スチレンスルホン酸）（以下、PEDOT/PSSと称す）のコロイド水分散液を挙げることができる。このコロイド水分散液は商品名：Baytron P（導電性ポリマー（PEDOT/PSS）の濃度約1.3質量%分散液、バイエル社製）として市販されている。

界面活性剤1023としては、特に限定されるものではなく、公知のカチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤あるいはこれらの2種以上の混合物から選択された少なくとも1つの界面活性剤を用いることができる。

カチオン性界面活性剤としては、例えば第4級アルキルアンモニウム塩、ハロゲン化アルキルピリジニウムなどを挙げることができる。

アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキル硫酸またはそのエステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸またはその塩、アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩、アルキルナフタレンスルホン酸またはその塩、アルキルスルホコハク酸またはその塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸またはその塩、脂肪酸またはその塩、ナフタレンスルホン酸またはそのホルマリン縮合物などを挙げることができる。

両性界面活性剤としては、例えば、アルキルベタイン、アミンオキサイド、加水分解コラーゲンなどを挙げることができる。

非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ひまし油、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド、あるいはこれらの誘導体などを挙げることができる。

界面活性剤1023の中でも、長鎖アルキルベンゼンスルホン酸がゲル化効率が向上するため特に好ましく使用できる。

界面活性剤1023の導電性高分子ゲル中の添加量は、特に限定されるもので

はないが、通常、導電性高分子 1 質量部に対して 0.1 ~ 30 質量部が好ましく、さらに好ましくは 0.5 ~ 10 質量部である。0.1 質量部未満ではゲル化しないおそれがあり、30 質量部を超えるとやはりゲル化しないおそれがあり好ましくない。

アルコールとしては、特に限定されるものではなく、公知の 1 価アルコールおよび多価アルコールあるいはこれらの 2 種以上の混合物から選択された少なくとも 1 つのアルコールを用いることができる。

1 価アルコールとしては、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどの分枝状あるいは直鎖状アルコール、環状アルコール、ポリマー状アルコールあるいはこれらの 2 種以上の混合物などを挙げることができる。

多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類、グリセリン、エリスリトール、キシリトール、ソルビトールなどの鎖状多価アルコール、グルコース、スクロールなどの環状多価アルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコールなどのポリマー状多価アルコールあるいはこれらの 2 種以上の混合物などを挙げることができる。

アルコールの中でも、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコールが好ましく使用できるが、中でも多価アルコールであるエチレングリコールやポリエチレングリコールは次の理由から好適である。エチレングリコールは低濃度でもゲル化させる効果があり、揮発性がないため特に好ましく使用できる。ポリエチレングリコールの分子量は特に限定されないが、分子量 400 のものより分子量 1000 のものの方が添加量が少なくてもゲル化するので好ましい。

アルコールの導電性高分子ゲル 1002 中の濃度は、特に限定されるものではないが、通常、導電性高分子 1 質量部に対して 1 ~ 70 質量部が好ましく、さらに好ましくは 10 ~ 50 質量部である。1 質量部未満ではゲル化しないおそれがあり、70 質量部を超えると薄くなり過ぎてやはりゲル化しないおそれがあり好ましくない。

界面活性剤 1023 とアルコールは、単独で使用できるが、両者を任意の割合で組み合わせて使用することもできる。界面活性剤 1023 とアルコールを併用

する場合の両者の比率は特に限定されるものではない。

導電性共役系高分子1022を、界面活性剤1023および／またはアルコールによってゲル化する方法としては、以下の方法が適用できる。

まず、導電性共役系高分子1022を、水1021中にコロイド状に分散させたコロイド分散液および／または導電性共役系高分子溶液に、添加物として前記した界面活性剤1023および／またはアルコールを気泡などが発生しないように注ぎ入れて添加する。

次いで、通常の大気圧雰囲気にある開放空間あるいは密閉空間内に、所定時間振動が加わらない状態で静置する。

以上により、3次元的なネットワークが形成されて容易にゲル化し、トナー1001の構成成分となる導電性高分子ゲル1002が安定して得られる。

導電性共役系高分子溶液は、前記導電性共役系高分子1022を例えれば水あるいは有機溶剤などに溶解したものである。導電性共役系高分子コロイド分散液や導電性共役系高分子溶液は、単独で使用できるが、両者を任意の割合で組み合わせて使用することもできる。

トナー1001を構成するコア部1011は、前記導電性高分子ゲル1002から構成され、その形状は特に限定されないが、粒子状をなす。

コア部1011を構成する導電性高分子ゲル1002は、100質量部のトナー1001に対して、40質量部以上、65質量部以下が好ましく、これにより、トナー1001を基材等に転写した際、基材に十分な導電性を付与できる。

コア部1011の表面は、樹脂部1012によって被覆されている。樹脂部1012は、接着剤となる絶縁性の樹脂から構成されており、公知のトナー用の接着剤として利用されているものが適用できる。例えば、スチレンーアクリル共重合樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の熱によってトナーを定着できる樹脂や、これらに導電性高分子が添加された樹脂混合物等が挙げられる。

樹脂部1012を構成する樹脂は、100質量部のトナー1001に対して、0.1質量部以上、30質量部以下が好ましく、これにより、トナー1001表面に十分な帶電性を付与できる。

コア部1011の表面、すなわちコア部1011と樹脂部1012との界面に

は、樹脂等の種々の絶縁性成分から構成された絶縁部が設けられ、トナー1001表面の帯電性を向上させて、現像性を高めるようにしてもよい。

トナー1001の表面には、帯電制御剤1013が付着されて設けられ、トナー1001を帯電させる際に、トナー1001表面に帯電させる極性(帯電極性)を調整できる。

帯電制御剤1013としては、公知のものが適用でき、例えば、4級アンモニウム塩、アゾ系含金属錯体、サリチル酸類金属錯体、カリックスアレーン類、アミノ基含有フッ化物等が挙げられ、トナー1001表面の帯電極性に応じて適宜選択して使用される。

帯電制御剤1013は、100質量部のトナー1001に対して、0.1質量部以上、5質量部以下が好ましく、これにより、トナー1001表面を所望の帯電極性とできる。

トナー1001の表面には、離型剤1014が付着されて設けられている。離型剤1014としては、公知のものが適用でき、例えば、オレフィン型ワックスやカルナバワックス等が挙げられる。

離型剤1014は、100質量部のトナー1001に対して、0.1質量部以上、10質量部以下が好ましく、これにより、十分な離型性が得られる。

トナー1001は、粉碎法、重合法、粒子析出法等の公知の方法によって製造できる。例えば、導電性高分子ゲル1002を微粉碎してコア部1011となる粒子とし、この微粉碎した導電性高分子ゲル1002の粒子と、樹脂部1012となる樹脂とを混合して造粒することによって、コア部1011の表面に樹脂部1012が被覆されたトナー1001が製造できる。

トナー1001のコア部1011を構成する導電性高分子ゲル1002は、樹脂部1012を構成する絶縁性の樹脂(接着剤)と同じ高分子化合物(有機化合物)であり、なじみ易く相容性に優れており、容易に、コア部1011の表面全面を樹脂部1012によって均質に被覆した状態にできる。

従来の回路基板形成用のトナーでは、コア部を構成する金属粒子と、その表面を被覆する樹脂部を構成する樹脂とがなじみ難く、コア部の表面全面を樹脂部で被覆することが難しい場合があった。これによりコア部がトナー表面に露出して

トナーの帶電性が低下し、現像不良等が発生する問題があった。

これに対して本発明では、前記したようにコア部1011の表面全面を樹脂部1012によって均質に被覆した状態とすることでき、帶電性に優れ、現像不良等を抑制できるトナー1001が実現できる。

トナー1001は、公知の現像方式によって、基材に転写、定着させることができる。転写方法としては、例えば、静電潜像転写、静電コロナ転写、静電ベルト転写、静電ローラ転写、粘着転写、圧力転写、磁気転写等のトナー像転写方法が挙げられる。多色又は複数のトナーを併用する場合には、多重現像方式、転写ドラム方式、中間転写方式、タンデム方式等の多重転写方式が適用できる。

従来の回路形成用トナーでは、コア部が金属粒子から構成され、真密度が大きく、現像には大きな帶電量が必要であった。

これに対して本発明では、コア部1011が、通常の普通紙複写機（P P C : Plain Paper Copier）用のトナーと同様に、樹脂から構成されているため、真密度が軽く、通常の複写機を用いて基材に転写、定着できる。

次に、本発明の第1の導電機能部材、帶電防止シート1003、第1の印刷回路部材について説明する。

本発明の第1の導電機能部材は、P E T (polyethylene terephthalate) 等の樹脂フィルムや紙等からなるシート状の基材と、この基材の少なくとも一面に設けられたトナーからなる導電部とを有する。

導電部は、トナー1001を基材上に転写、定着されて形成された。トナー1001は、前述した通りであるため詳細の説明を省略する。基材は、シート状のものに限定されず、トナー1001を表面に転写、定着可能な部材であれば特に限定されず適用できる。

前述したように、トナー1001は、公知の現像方式によって、基材に転写、定着させることができ、微細な導電部であっても精度良く形成できる。

導電部は、形状等が限定されず、トナー1001が、線状、面状等の形状で基材の少なくとも一面に転写、定着されたもの等が挙げられる。

線状とは、波線状等のパターン形状、直線、曲線、コイル状、三角形や四角形等の多角形状、円形状、橢円形状等やこれらを組み合わせた形状、文字、記号等

のように1本又は複数本の直線や曲線からなる形状を言う。線状の導電部を複数、ピッチ(間隔)無く形成することによって、面状の導電部とできる。

面状の導電部としては、その一面が三角形や四角形等の多角形状、円形状、橢円形状等これらを組み合わせた形状、記号等の形状をした導電部等が挙げられる。

導電部としては、基材表面に形成されたものに限定されず、例えば基材に設けられた孔部、窪み部、溝部等の内面にトナー1001が転写、定着されて形成されたものでもよい。

このため線状の導電部を1つ又は複数組み合わせることによって、一次元、二次元、三次元形状の導電部とできる。例えば、一次元形状の導電部は、配線等として利用でき、また二次元形状の導電部は、パターン配線、電極、電磁コイル、アンテナ等として利用できる。三次元形状の導電部は、貫通電極等として利用できる。

このような導電部は、その厚さ、幅、長さ、形状等を適宜決定することによって、そのインピーダンス特性や導電性等を調整でき、第1の導電機能部材としては、前記導電部の導電性を利用した各種用途に適用可能である。

第1の導電機能部材は、例えば、配線基板として利用でき、基材上に発光素子、ICチップ等の種々の電子部品等を実装することによって、様々な電子機器に応用できる。ICタグ、ICラベル等としても利用できる。

図14は、本発明の帯電防止シート1003の一例を示す断面模式図である。この帯電防止シート1003は、前記第1の導電機能部材の一例であり、シート状の基材1031に設けられた導電部1032が、面状の形態をなしている。

図14に一例として示された帯電防止シート1003では、導電部1032は、基材1031の上面全面に設けられている。

帯電防止シート1003では、導電部1032によって、帯電防止シート1003の表面(基材1031の表面)には導電性が付与され、基材1031が帯電しない。導電部1032は、基材1031の少なくとも一面の一部に設けられた構成でもよい。

本発明の第1の印刷回路部材は、前記第1の導電機能部材の一例であり、シ-

ト状の基材に設けられた導電部が線状の形態をなしている。

線状の導電部は、例えば、パターン配線、電極、貫通電極、電磁コイル、アンテナ等として利用できる。このため、第1の印刷回路部材は、配線基板やICタグ、ICラベル等として利用できる。

線状の導電部が複数、ピッチ（間隔）無く形成されることによって面状の導電部となるため、前記導電部として、面状の導電部であってもよい。

トナー1001によると、コア部1011が導電性高分子ゲル1002から構成されたことによって、従来の配線形成用トナーのようにコア部として金属粒子が用いられたトナーに比べて、トナー1001中の金属成分の含有量を低減できる。これによりトナー1001を用いて形成された印刷回路基板や電子部品を廃棄した際、環境負荷を低減できる。

本発明の第1の導電機能部材、帯電防止シート1003、第1の印刷回路部材では、基材1031の少なくとも一面に設けられた導電部1032が、前記本発明のトナー1001から構成されたことによって、従来のコア部が金属粒子から構成された配線形成用トナーを用いたものに比べて、金属成分を低減でき、廃棄した際の環境負荷を低減できる。

本発明の技術範囲は、前記の実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

例えば、トナー1001表面には、流動性等を向上させるために、外添剤等が付着されて設けられていてもよい。この外添剤としては、公知のものが適用でき、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア（酸化チタン）等の無機微粒子や樹脂微粒子等が挙げられる。

トナー1001の表面には、シリコーン系ポリマー、フッ素系ポリマー等のコート剤やカーボンブラック等が付着されて設けられていてもよい。

トナー1001の転写、定着の方式（現像方式）に応じて、トナー1001には磁性材料が設けられてもよい。

例えば、鉄粒子、フェライト粒子等の磁性粒子や、この磁性粒子の表面に樹脂部が被覆された粒子等の磁性材料が、コア部1011や樹脂部1012内に含有されたトナーや、前記磁性材料がトナー1001の表面に付着されて設けられた

トナーであってもよい。

トナー1001の現像方式によっては、トナー1001にキャリアを混合して用いる場合があり、トナー1001の転写、定着の方式（現像方式）に応じて、トナー1001粉末にはキャリア粉末が混合されていてもよい。

キャリアとしては、公知のものが適用でき、例えば、樹脂微粒子や磁性粉末等が挙げられる。キャリアの粒子径は、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、更に好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、これにより十分な解像度が得られる。

導電性ペースト

図15は、本発明の一実施形態である導電性ペースト2001を示す模式図である。この導電性ペースト2001は、導電性高分子ゲル2002と、導電性粉末2003と、樹脂バインダ2004とを少なくとも含有している。前記した導電性高分子ゲル2002と導電性粉末2003とが導電性ペースト2001中の導電性材料である。

導電性高分子ゲル2002は、後述する図17Bに示したように水2021を主成分とし、導電性共役系高分子2022、界面活性剤2023及び／又はアルコールを含んでなる。

導電性高分子ゲル2002は、導電性共役系高分子2022自体が、界面活性剤2023及び／又はアルコールによってゲル化して形成されたものであり、例えば特願2003-19120にて提案されたものなどが適用できる。

図17Bに示した導電性共役系高分子2022の分子構造の一例を図16に模式図として示す。導電性共役系高分子2022は、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルホン酸)（以下、PEDOT/PSS）であり、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)（以下、PEDOT）に、ドーパントとしてポリスチレンスルホン酸（以下、PSS）がドープされた。

図17Aは、PEDOT/PSSのコロイド水分散液を模式的に示す説明図であり、図17Bは、図17Aに示したPEDOT/PSSのコロイド水分散液に、界面活性剤2023を添加してゲル化して得られた導電性高分子ゲル2002の一例を模式的に示す説明図である。

図17Aに示したように、PEDOT/PSSのコロイド分散液は、水2021中にPEDOT/PSS分子が分散している。このPEDOT/PSSのコロイド分散液に、界面活性剤2023を添加してゲル化条件に置くことにより図17Bに示したように、界面活性剤2023を介して3次元的なネットワークが形成され、その中に水2021を包含して容易にゲル化し、本発明の導電性高分子ゲル2002が得られる。

PEDOT/PSSのコロイド分散液に、界面活性剤2023（および／またはアルコール）を添加してゲル化条件に置くことによりゲル化するのは、物理的あるいは化学的に3次元的なネットワークが形成されることによるものと考えられ、得られたゲルが導電性を示すのは電子伝導性および／またはイオン伝導性によるものと考えられる。勿論これらの考え方には限定されるものではない。

導電性共役系高分子2022としては、例えばポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリセレノフェン、ポリインチアナフテン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフェンビニレン、ポリペリナフタレン、ポリアントラセン、ポリナフタリン、ポリピレン、ポリアズレン、およびこれらの誘導体から選択された少なくとも1つが挙げられるが、中でも、安定性や信頼性が高く、入手も容易であることから、ポリピロール又は図16に示したポリチオフェンが好適に用いられる。

導電性共役系高分子2022は、ドーパントでドーピングされていることが好ましく、これにより導電性高分子ゲル2002のキャリヤの濃度が高くなり、導電性を向上できる。

ドーパントとしては、例えばヨウ素、フッ化砒素、塩化鉄、過塩素酸、スルホン酸、パーカルオロスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、硫酸、塩酸、硝酸、およびこれらの誘導体から選択された少なくとも1つが挙げられるが、中でも、高い導電性を容易に調整できることから、ポリスチレンスルホン酸が好ましい。

導電性共役系高分子2022のコロイド分散液としては、具体的には、例えば、3, 4-エチレンジオキシチオフェンをトルエンスルホン酸鉄（III）などの触媒の存在下で重合して得られるポリ（3, 4-エチレンジオキシチオフェン）

ーポリ(スチレンスルホン酸) (以下、PEDOT/PSS) のコロイド水分散液 (商品名: Baytron P、PEDOT/PSSの濃度約1.3質量%分散液、バイエル社製) を挙げることができる。

界面活性剤2023としては、特に限定されるものではなく、公知のカチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤あるいはこれらの2種以上の混合物から選択された少なくとも1つの界面活性剤を用いることができる。

カチオン性界面活性剤としては、例えば第4級アルキルアンモニウム塩、ハログン化アルキルピリジニウムなどを挙げることができる。

アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキル硫酸またはそのエステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸またはその塩、アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩、アルキルナフタレンスルホン酸またはその塩、アルキルスルホコハク酸またはその塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸またはその塩、脂肪酸またはその塩、ナフタレンスルホン酸またはそのホルマリン縮合物などを挙げることができる。

両性界面活性剤としては、例えば、アルキルベタイン、アミンオキサイド、加水分解コラーゲンなどを挙げることができる。

非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ひまし油、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド、あるいはこれらの誘導体などを挙げることができる。

界面活性剤2023の中でも、長鎖アルキルベンゼンスルホン酸がゲル化効率が向上するため特に好ましく使用できる。

界面活性剤2023の導電性高分子ゲル中の添加量は、特に限定されるものではないが、通常、導電性高分子1質量部に対して0.1~30質量部が好ましく、さらに好ましくは0.5~10質量部である。

0.1質量部未満ではゲル化しないおそれがあり、30質量部を超えるとやは

りゲル化しないおそれがあり好ましくない。

アルコールとしては、特に限定されるものではなく、公知の1価アルコールおよび多価アルコールあるいはこれらの2種以上の混合物から選択された少なくとも1つのアルコールを用いることができる。

1価アルコールとしては、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどの分枝状あるいは直鎖状アルコール、環状アルコール、ポリマー状アルコールあるいはこれらの2種以上の混合物などを挙げることができる。

多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類、グリセリン、エリスリトール、キシリトール、ソルビトールなどの鎖状多価アルコール、グルコース、スクロールなどの環状多価アルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコールなどのポリマー状多価アルコールあるいはこれらの2種以上の混合物などを挙げることができる。

アルコールの中でも、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコールが好ましく使用できるが、中でも多価アルコールであるエチレングリコールやポリエチレングリコールは次の理由から好適である。エチレングリコールは低濃度でもゲル化させる効果があり、揮発性がないため特に好ましく使用できる。ポリエチレングリコールの分子量は特に限定されないが、分子量400のものより分子量1000のものの方が添加量が少なくともゲル化するので好ましい。

アルコールの導電性高分子ゲル2002中の濃度は、特に限定されるものではないが、通常、導電性高分子1質量部に対して1～70質量部が好ましく、さらに好ましくは10～50質量部である。1質量部未満ではゲル化しないおそれがあり、70質量部を超えると薄くなり過ぎてやはりゲル化しないおそれがあり好ましくない。

界面活性剤2023とアルコールは、単独で使用できるが、両者を任意の割合で組み合わせて使用することもできる。

界面活性剤2023とアルコールを併用する場合の両者の比率は特に限定されるものではない。

導電性共役系高分子2022を、界面活性剤2023および／またはアルコー

ルによってゲル化する方法としては、以下の方法が適用できる。

まず、導電性共役系高分子 2022 を、水 2021 中にコロイド状に分散させたコロイド分散液および／または導電性共役系高分子溶液に、添加物として前記した界面活性剤 2023 および／またはアルコールを気泡などが発生しないよう注ぎ入れて添加する。

次いで、通常の大気圧雰囲気にある開放空間あるいは密閉空間内に、所定時間振動が加わらない状態で静置する。

以上により、3次元的なネットワークが形成されて容易にゲル化し、導電性ペースト 2001 の構成成分となる導電性高分子ゲル 2002 が安定して得られる。

導電性共役系高分子溶液は、導電性共役系高分子 2022 を例えれば水あるいは有機溶剤などに溶解したものである。導電性共役系高分子コロイド分散液や導電性共役系高分子溶液は、単独で使用できるが、両者を任意の割合で組み合わせて使用することもできる。

導電性ペースト 2001 の構成成分である導電性粉末 2003 としては、導電性カーボンや金属粉末等が挙げられる。

導電性カーボンとしては、ファーネス法やチャンネル法により製造されたカーボンブラックやアセチレンカーボンブラック等が適用でき、導電グレードとして市販されているものが好ましく使用できる。

金属粉末としては、銀粉末が好ましく、優れた導電性が得られる。

導電性や半田食われ性を調整するために、銀に、金、白金、パラジウム、ロジウム等を添加し合金粉末として用いてもよい。

導電性粉末 2003 には、予め表面処理を施しておき、導電性粉末 2003 の分散性を向上させておくことが好ましい。これにより導電性粉末 2003 は樹脂バインダ 2004 中に均一に分散され、導電率等の特性のムラをなくすことができる。導電性粉末 2003 の表面処理剤としては、通常の界面活性剤やカッピング剤等が適用できる。

導電性ペースト 2001 の構成成分である樹脂バインダ 2004 としては、例えば、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、フラン樹脂、

ウレタン樹脂、ポリイソシアネート樹脂等の架橋性樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ABS樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアセタル、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリフェニレンオキサイド、ポリスルファン、ポリイミド、ポリエーテルスルファン、ポリアリレート、ポリエーテルケトン、ポリ4フッ化エチレン、シリコーン樹脂等の熱可塑性樹脂等が挙げられ、これらから選択された1種又は2種以上が使用できる。

架橋性樹脂を用いる場合、公知の硬化剤や硬化触媒を適宜使用してもよい。

通常、導電性ペースト2001には、溶剤が添加されて粘度等が調整され、通常の印刷技術によって、樹脂フィルムや基板等の基材に塗布できる。

溶剤としては、公知のものが使用できるが、特に導電性ペースト2001を加熱することによって硬化させた際、溶剤が残留せずほぼ完全に気化するように、沸点が250°C以下のものが好ましく使用できる。

例えば、トルエン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n-ヘキサン、ペンタン等の炭化水素系溶媒、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、イソホロン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート等のグリコールモノエーテル類とそれらのアセテート化物から選択された1種又は2種以上の混合物等が挙げられる。

樹脂バインダ2004として、熱硬化性の架橋性樹脂や熱可塑性樹脂が含有されている場合、導電性ペースト2001を基材に塗布後、加熱することによって硬化させることができる。加熱方法としては、ヒータを用いた加熱手段だけでなく、これに赤外線や高周波を加える手段を併用して使用することも可能である。

樹脂バインダ2004として、光硬化性の架橋性樹脂が含有されている場合、導電性ペースト2001を基材に塗布後、マイクロ波、赤外線、可視光、紫外光、真空紫外線、X線、電子線等の電磁波を照射することによって硬化させることができる。

以上のようにして導電性ペースト 2001 を硬化させることができ、配線等を形成できる。

導電性ペースト 2001 は、公知の攪拌機等を用いて、導電性高分子ゲル 2002、導電性粉末 2003、樹脂バインダ 2004 等の構成成分を混合することによって製造される。

例えば、まず、ホモジナイザ等の攪拌機を用いて導電性ペースト 2001 の構成成分を攪拌、混合し、次いで得られた混合物を、3 本ロール又はニーダ等の混練機を用いて混合し、構成成分を更に均質に分散させて導電性ペースト 2001 とする方法等が挙げられる。

構成成分を均質に分散させるために、超音波や高周波などを加えながら混合したり、攪拌機や混練機内に圧力を印加しこの印加圧力を変化させながら混合してもよい。

導電性ペースト 2001 によると、導電性材料として、金属粉末等の導電性粉末 2003 と共に導電性高分子ゲル 2002 が含有されたことによって、十分な導電性を得るために必要となる導電性粉末 2003 の含有量を従来に比べて低減できる。このように従来に比べて金属成分（導電性粉末 2003）を低減できるため、導電性ペースト 2001 を用いた印刷回路基板や電子部品を廃棄した際、環境負荷を低減できる。

導電性ペースト 2001 中の導電性高分子ゲル 2002 の含有量 (G) と導電性粉末 2003 の含有量 (P) との和 (G + P) に対する導電性高分子ゲル 2002 の含有量 (G) と導電性粉末 2003 中の炭素成分 (C_p) の含有量との和 (G + C_p) の比 ((G + C_p) / (G + P)) は、0. 07 以上が好ましく、更に好ましくは 0. 13 以上、0. 24 以下であり、最も好ましくは 0. 5 以上である。

比 (G + C_p) / (G + P) は、導電性材料のうち、金属成分以外の炭素等の有機化合物成分の含有比率を表しており、この比率を 0. 07 以上とすることによって、環境負荷を低減できる。

樹脂バインダ 2004 の含有量 B に対する導電性高分子ゲル 2002 の含有量 (G) と導電性粉末 2003 の含有量 (P) との和 (P + G) の比 ((G + P) /

B) が、3／7以上、9／1以下であることが好ましく、更に好ましくは4以上、6以下である。

比 (G+P) / B は、樹脂バインダ 2004 に対する導電性材料の比を表しており、この比 (G+P) / B が 3 / 7 以上の場合、導電性ペースト 2001 に要求される導電性が得られ、この導電性ペースト 2001 を用いて十分な導電性を有する配線、電極等が形成でき、また電子部品の端子やリード線の接着等も行うことができる。

比 (G+P) / B が 9 / 1 以下の場合、十分な結着性が得られ、この導電性ペースト 2001 を用いて剥れにくい配線、電極等が形成できる。

導電性粉末 2003 は、一般に金属粉末等の無機化合物から構成され、樹脂バインダ（有機化合物） 2004 との相容性に劣る。このため、従来のように導電性ペースト 2001 中の導電性粉末 2003 の含有量が多く、樹脂バインダ 2004 の含有量が少ない場合、導電性粉末 2003 と樹脂バインダ 2004 とがなじみにくく相分離等が生じ、導電性ペースト 2001 の基材に対する結着性や可撓性が大幅に低下する問題があった。このため、導電性ペースト 2001 を基材に塗布、硬化して配線を形成した場合、配線が基材から剥がれたり、また十分な可撓性が得られず、基材を折り曲げた際、基材の屈曲部にて配線が折れて断線する場合があった。

これに対して、本発明によると、導電性高分子ゲル 2002 は、樹脂バインダ 2004 と同様に、高分子であるため、その分子が導電性粉末 2003 の表面に絡まり、導電性粉末 2003 を保持することになる。前記したように導電性高分子ゲル 2002 は、導電性材料として機能するため、導電性高分子ゲル 2002 の分、導電性粉末 2003 の含有量を低減できる。

以上により、従来に比べて導電性粉末 2003 と樹脂バインダ 2004 との相分離等を抑え、導電性ペースト 2001 の基材に対する結着性や可撓性を向上できる。このため、導電性ペースト 2001 を用いて形成された配線は、基材との結着性に優れ剥がれにくく、かつ可撓性に優れ基材が曲げられた際に基材の屈曲部にて断線しにくい。

更に、従来に比べて金属成分（導電性粉末 2003）の含有量が少なく、印刷

回路基板を廃棄した際、環境負荷を低減できる。

導電性高分子ゲル2002は、樹脂バインダ2004と同じ高分子化合物（有機化合物）であり、なじみ易く相容性に優れ、容易に導電性高分子ゲル2002と樹脂バインダ2004とを均質に混合でき、導電性ペースト2001を容易に製造できる。

本発明の技術範囲は、前記の実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

例えば、使用用途によっては、導電性ペースト2001には、導電性粉末2003が含有されておらず、導電性高分子ゲル2002と樹脂バインダ2004とから構成されていてもよい。導電性ペースト2001中の導電性材料が導電性高分子ゲル2002のみであっても、導電性が得られるため、導電性ペースト2001を基材等に塗布後、加熱等を行うことにより硬化させることによってパターン配線等を形成できる。

導電性ペースト2001には、シリカ、アルミナ、マイカ、炭素粉末等の充填剤、顔料、染料等の着色剤、重合禁止剤、酸化防止剤、増粘剤、チキソトロピーナー、沈殿防止剤、分散剤等の補助剤等が含有されていてもよい。

充填剤、着色剤、補助剤等の含有量は、導電性高分子ゲル2002と導電性粉末2003と樹脂バインダ2004との総和に対して35質量%以下とすることが好ましく、これにより前述した本発明の作用効果を損うことがない。

[第2の導電機能部材、第2の印刷回路部材]

次に、本発明の第2の導電機能部材と第2の印刷回路部材2005について説明する。

本発明の第2の導電機能部材は、PET (polyethylene terephthalate) 等の樹脂フィルムや紙等からなるシート状の基材と、この基材の少なくとも一面に設けられた導電性ペーストからなる導電部とを有する。

導電部は、導電性ペースト2001が基材に塗布、硬化されて形成された。導電性ペースト2001は、前述した通りであるため詳細の説明を省略する。

導電部の形成方法としては、例えばスクリーン印刷等の公知の印刷技術によつ

て、本発明の導電性ペースト2001を基材上に所定のパターン形状に塗布し、加熱や光等の電磁波照射などにより硬化させる方法等が適用できる。

基材は、シート状のものに限定されず、導電性ペースト2001を表面に塗布、硬化可能な部材であれば特に限定されず適用できる。

前述したように、導電性ペースト2001は、公知の印刷技術によって、基材に塗布、硬化させることができ、微細な導電部であっても精度良く形成できる。

導電部としては、形状等に限定されず、導電性ペースト2001が、線状、面状等の形状で基材の少なくとも一面に塗布、硬化されたもの等が挙げられる。

線状とは、波線状等のパターン形状、直線、曲線、コイル状、三角形や四角形等の多角形状、円形状、橢円形状等やこれらを組み合わせた形状、文字、記号等のように1本又は複数本の直線や曲線からなる形状を言う。線状の導電部を複数、ピッチ（間隔）無く形成することによって、面状の導電部とできる。

面状の導電部としては、その一面が三角形や四角形等の多角形状、円形状、橢円形状等やこれらを組み合わせた形状、記号等の形状とした導電部等が挙げられる。

導電部としては、基材表面に形成されたものに限定されず、例えば基材に設けられた孔部、窪み部、溝部等の内面に導電性ペースト2001が塗布、硬化されて形成されたものでもよい。

このため線状の導電部を1つ又は複数組み合わせることによって、一次元、二次元、三次元形状の導電部とできる。例えば、一次元形状の導電部は、配線等として利用でき、また二次元形状の導電部は、パターン配線、電極、電磁コイル、アンテナ等として利用できる。更に、三次元形状の導電部は、貫通電極等として利用できる。

導電部は、その厚さ、幅、長さ、形状等を適宜決定することによって、そのインピーダンス特性や導電性等を調整でき、第2の導電機能部材としては、導電部の導電性を利用した各種用途に適用可能である。

このため、第2の導電機能部材は、例えば、配線基板として利用でき、基材上に発光素子、ICチップ等の種々の電子部品等を実装することによって、様々な電子機器に応用できる。ICタグ、ICラベル等としても利用できる。

導電性ペースト 2001 は、導電性高分子ゲル 2002 を含有し、この導電性高分子ゲル 2002 は、樹脂バインダ 2004 と同じ高分子化合物（有機化合物）であり、なじみ易く相容性に優れ、導電性高分子ゲル 2002 と樹脂バインダ 2004 とが均質に混合された導電性ペースト 2001 として得られる。

このように構成成分が均質の混合された導電性ペースト 2001 は、その粘度がほぼ一定であり、基材に導電性ペースト 2001 を塗布する際、均一の厚さ、線幅のパターン配線を精度良くかつ容易に形成できる。このため、インピーダンス特性等の電気特性にばらつきの少ない導電部を有する第 2 の導電機能部材が実現できる。

導電性ペースト 2001 が硬化されて形成された導電部は、基材との結着性に優れ剥がれにくく、かつ可撓性に優れ基材が曲げられた際に基材の屈曲部にて断線しにくい。

本発明の第 2 の印刷回路部材は、第 2 の導電機能部材の一例であり、シート状の基材に設けられた導電部が線状の形態をなしている。

線状の導電部は、例えば、パターン配線、電極、貫通電極、電磁コイル、アンテナ等として利用できる。このため、第 2 の印刷回路部材は、配線基板や IC タグ、IC ラベル等として利用できる。

前述したように、導電性ペースト 2001 を硬化させて形成された導電部は、可撓性に優れるため、キーボードのメンブレン回路等のように、基材が PET 等の可撓性の樹脂シートから構成され、基材を折り曲げて使用する第 2 の印刷回路基板であっても、基材の屈曲部にて配線は断線しにくく、好ましく使用できる。

図 18 は、第 2 の印刷回路部材の一例としての非接触型 IC メディアを示す平面図である。

この非接触型 IC メディア（以下、第 2 の印刷回路部材と同じ符号 2005 を付す）は、PET (polyethylene terephthalate) 等の樹脂フィルムや紙等からなる基材 2006 と、この基材 2006 に設けられた RF-ID モジュール 2007 (RF-ID : Radio Frequency-Identification (電波方式認識)) とを有する。

RF-ID モジュール 2007 は、基材 2006 上に平面コイル状に 1 回又は

複数回巻回されたパターン配線（線状の導電部）からなるアンテナコイル2071と、このアンテナコイル2071に接続されたICチップ2072とから構成されている。

アンテナコイル2071となるパターン配線（導電部）は、導電性ペースト2001が基材2006に塗布、硬化されて形成されている。

アンテナコイル2071の形成方法としては、例えばスクリーン印刷等の公知の印刷技術によって、本発明の導電性ペースト2001を基材2006上にアンテナコイル2071となるパターン形状に塗布し、加熱や光等の電磁波照射などにより硬化させる方法等が適用できる。

アンテナコイル2071によって無線通信を行うことが可能であり、外部よりデータを受信し、この受信したデータをICチップ2072に保存したり、またICチップ2072に保存されたデータを外部のリーダライタなどの受信装置に送信できる。

アンテナコイル2071としては、図18に示された平面コイル状等の二次元形状の線状の導電部からなるものに限定されず、基材2006に貫通孔が設けられ、この貫通孔内面と基材2006の両面とに形成された螺旋状等の三次元形状の線状の導電部からなるもの等であってもよい。

アンテナコイル2071のようにコイル状のアンテナに限定されず、所定の周波数の電波の送受信が可能な形状の線状の導電部からなるアンテナであれば適用できる。例えば、直線状等の一次元形状や三角形状等の多角形状等の二次元形状等の線状の導電部からなるバイポーラアンテナや、線状の導電部が複数、ピッチ（間隔）無く形成された面状の導電部からなるアンテナ等であってもよい。

このような非接触型ICメディア2005としては、例えばカード、ラベル、葉書、封筒等のシート状の基材2006にRF-IDモジュール2007が備えられた非接触型ICタグ5や、ICラベル、段ボール等の基材2006の少なくとも一面にRF-IDモジュール2007が備えられたもの等が挙げられる。

燃料電池の実施形態

燃料電池は、電解質を挟んで第一電極（以下、燃料極）と第二電極（以下、空

気極）とが少なくとも配されたセル（単セル又は素電池）を、1つ又は2つ以上積層してなる発電部を備える。

発電部には、燃料極に水素ガスを供給し、また空気極に酸素ガスを供給するためのガス供給機構や、燃料極と空気極とそれぞれ電気的に接続され発電部と外部回路とを接続するための接続部等が設けられている。

図19は、本発明の一実施形態にかかる燃料電池セル3001を示す模式図である。この燃料電池は、高分子電解質型燃料電池（以下、PEFCとも言う）であり、セル3001は、高分子電解質膜3002と、高分子電解質膜3002の両側に設けられた燃料極（負極）3031と、空気極（正極）3032とを有する。

燃料極3031と空気極3032において、外方に面する面側（2つの主面のうち、高分子電解質膜3002と接する一方の主面に対向する他方の主面側）には、それぞれセパレータ（仕切板）3004が設けられ、この一対のセパレータ3004によって高分子電解質膜3002、燃料極3031、空気極3032とが挟持されている。

燃料極側セパレータ3041と燃料極3031との間には水素ガスが供給されるようになっており、空気極側セパレータ3042と空気極3032との間には、酸素ガスが供給される。通常、セパレータ3004の表面には、ガスの流路となる溝（図示省略）が設けられている。

高分子電解質膜3002は、プロトン伝導性の固体高分子膜であり、例えばパーフルオロスルホン酸膜（商品名：ナフィオン（Nafion）、デュポン（Dupont）社）などのプロトン伝導性のイオン交換膜などが挙げられる。

燃料極3031と空気極3032は、後述する図21Bに示したように水3051を主成分とし、導電性共役系高分子3052、界面活性剤3053及び／又はアルコールを含んでなる導電性高分子ゲル3005を有する。

導電性高分子ゲル3005は、導電性共役系高分子3052自体が、界面活性剤3053及び／又はアルコールによってゲル化して形成されたものであり、例えば特願2003-19120にて提案されたものなどが適用できる。導電性高分子ゲル3005は、導電性を有するゲルであり、高粘度を有するが流動する流

体とは異なる性質を有し、適度な強度をもって形状を保持でき、シート材又は薄膜に形成されて電極3003として用いられる。

燃料極3031と空気極3032のうち、いずれか一方の電極3003のみが導電性高分子ゲル3005から少なくとも構成されていてもよい。

後述する図21Bに示した導電性共役系高分子3005の分子構造の一例を図20に模式図として示す。この導電性共役系高分子3052は、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルホン酸)（以下、PEDOT/PSS）であり、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)（以下、PEDOT）に、ドーパントとしてポリスチレンスルホン酸（以下、PSS）がドープされている。

図21Aは、PEDOT/PSSのコロイド水分散液を模式的に示す説明図であり、図21Bは、図21Aに示したPEDOT/PSSのコロイド水分散液に、界面活性剤3053を添加してゲル化して得られた本発明の導電性高分子ゲル3005の一例を模式的に示す説明図である。

図21Aに示したように、PEDOT/PSSのコロイド水分散液は、水3051中にPEDOT/PSS分子が分散している。このPEDOT/PSSのコロイド水分散液に、界面活性剤3053を添加してゲル化条件に置くことにより図21Bに示したように、界面活性剤3053を介して3次元的なネットワークが形成され、その中に水3051を包含して容易にゲル化し、本発明の導電性高分子ゲル3005が得られる。

PEDOT/PSSのコロイド水分散液に、界面活性剤3053（および/またはアルコール）を添加してゲル化条件に置くことによりゲル化するのは、物理的あるいは化学的に3次元的なネットワークが形成されることによるものと考えられ、得られたゲルが導電性を示すのは電子伝導性および/またはイオン伝導性によるものと考えられる。勿論これらの考え方には限定されるものではない。

導電性共役系高分子3052としては、例えばポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリセレノフェン、ポリイソチアナフテン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフェンビニレン、ポリペリナフタレン、ポリアントラセン、ポリ

ナフタリン、ポリピレン、ポリアズレン、およびこれらの誘導体から選択された少なくとも1つが挙げられるが、中でも、安定性や信頼性が高く、入手も容易であることから、ポリピロール又は図20に示したポリチオフェンが好適に用いられる。

導電性共役系高分子3052は、ドーパントでドーピングされていることが好ましく、これにより導電性高分子ゲル3005のキャリヤの濃度が高くなり、導電性を向上できる。

ドーパントとしては、例えばヨウ素、フッ化砒素、塩化鉄、過塩素酸、スルホン酸、ペーフルオロスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、硫酸、塩酸、硝酸、およびこれらの誘導体から選択された少なくとも1つが挙げられるが、中でも、高い導電性を容易に調整できることから、ポリスチレンスルホン酸が好ましい。

導電性共役系高分子3052のコロイド分散液としては、具体的には、例えば、3,4-エチレンジオキシチオフェンをトルエンスルホン酸鉄(III)などの触媒の存在下で重合して得られるポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルホン酸)コロイド水分散液(以下、PEDOT/PSSと称す)(商品名:Baytron P、導電性ポリマー(PEDOT/PSS)の濃度約1.3質量%、バイエル社製)を挙げることができる。

界面活性剤3053としては、特に限定されるものではなく、公知のカチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤あるいはこれらの2種以上の混合物から選択された少なくとも1つの界面活性剤を用いることができる。

カチオン性界面活性剤としては、例えば第4級アルキルアンモニウム塩、ハロゲン化アルキルピリジニウムなどを挙げることができる。

アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキル硫酸またはそのエステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸またはその塩、アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩、アルキルナフタレンスルホン酸またはその塩、アルキルスルホコハク酸またはその塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸またはその塩、脂肪酸またはその塩、ナフタレンスルホン酸またはそのホルマリン縮合物などを挙げることができる。

両性界面活性剤としては、例えば、アルキルベタイン、アミンオキサイド、加水分解コラーゲンなどを挙げることができる。

非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ひまし油、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド、あるいはこれらの誘導体などを挙げることができる。

界面活性剤3053の中でも、長鎖アルキルベンゼンスルホン酸がゲル化効率が向上するため特に好ましく使用できる。

界面活性剤3053の導電性高分子ゲル3005中の添加量は、特に限定されるものではないが、通常、導電性高分子1質量部に対して0.1～30質量部が好ましく、さらに好ましくは0.5～10質量部である。0.1質量部未満ではゲル化しないおそれがあり、30質量部を超えるとやはりゲル化しないおそれがあり好ましくない。

アルコールとしては、特に限定されるものではなく、公知の1価アルコールおよび多価アルコールあるいはこれらの2種以上の混合物から選択された少なくとも1つのアルコールを用いることができる。

1価アルコールとしては、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどの分枝状あるいは直鎖状アルコール、環状アルコール、ポリマー状アルコールあるいはこれらの2種以上の混合物などを挙げることができる。

多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類、グリセリン、エリスリトール、キシリトール、ソルビトールなどの鎖状多価アルコール、グルコース、スクロールなどの環状多価アルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコールなどのポリマー状多価アルコールあるいはこれらの2種以上の混合物などを挙げることができる。

アルコールの中でも、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコールが好ましく使用できるが、中でも多価アルコールであるエチレングリコールやポリエチレングリコールは次の理由から好適である。エチレング

リコールは低濃度でもゲル化させる効果があり、揮発性がないため特に好ましく使用できる。ポリエチレングリコールの分子量は特に限定されないが、分子量400のものより分子量1000のものの方が添加量が少くともゲル化するので好ましい。

アルコールの導電性高分子ゲル3005中の濃度は、特に限定されるものではないが、通常導電性高分子1質量部に対して1～70質量部が好ましく、さらに好ましくは10～50質量部である。1質量部未満ではゲル化しないおそれがあり、70質量部を超えると薄くなり過ぎてやはりゲル化しないおそれがあり好ましくない。

界面活性剤3053とアルコールは、単独で使用できるが、両者を任意の割合で組み合わせて使用することもできる。

界面活性剤3053とアルコールを併用する場合の両者の比率は特に限定されるものではない。

導電性共役系高分子3052を、界面活性剤3053および／またはアルコールによってゲル化する方法としては、以下の方法が適用できる。

まず、導電性共役系高分子3052を、水3051中にコロイド状に分散させたコロイド分散液および／または導電性共役系高分子3052溶液に、添加物として前記した界面活性剤3053および／またはアルコールを気泡などが発生しないように注ぎ入れて添加する。

次いで、通常の大気圧雰囲気にある開放空間あるいは密閉空間内に、所定時間振動が加わらない状態で静置する。

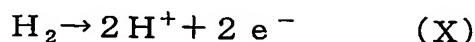
以上により、3次元的なネットワークが形成されて容易にゲル化し、導電性高分子ゲル3005が安定して得られる。

導電性共役系高分子3052溶液は、導電性共役系高分子3052を例えれば水あるいは有機溶剤などに溶解したものである。導電性共役系高分子コロイド分散液や導電性共役系高分子溶液は、単独で使用できるが、両者を任意の割合で組み合わせて使用することもできる。

導電性高分子ゲル3005を用いて燃料極3031、空気極3032を形成する方法としては、前記した方法により所定の厚さのシート状に導電性高分子ゲル

3005を形成し、そして高分子電解質膜3002の両端に設けることによって、燃料極3031、空気極3032とする方法が挙げられる。

導電性高分子ゲル3005から構成された燃料極3031では、供給された水素ガスが、導電性高分子ゲル3005に包含された水3051中に溶解して取り込まれる。導電性高分子ゲル3005の水3051中に溶解した水素(分子)は、以下の式(X)に示したように電離し、水素イオンと電子が生成する。



水素の解離によって生成した電子は、導電性高分子ゲル3005中の導電性共役系高分子3052を伝播し、セル3001に接続された外部回路(図示省略)を通って、セル3001の空気極3032に流れる。

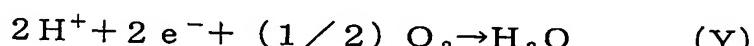
水素の解離によって生成した水素イオンは、導電性高分子ゲル3005に包含された水3051中を、高分子電解質膜3002に向かって移動する。水素イオンは、高分子電解質膜3002中を水と一体となって空気極3032に向かって移動する。

導電性高分子ゲル3005から構成された空気極3032では、供給された酸素ガスが、導電性高分子ゲル3005に包含された水3051中に溶解して取り込まれる。

燃料極3031にて生成した電子は、燃料極3031から外部回路(図示省略)を通ってセル3001の空気極3032に流れ、導電性高分子ゲル3005中の導電性共役系高分子3052を伝播してくる。水素イオンは、導電性高分子ゲル3005の水3051中を移動してくる。

空気極3032の導電性高分子ゲル3005において、酸素(分子)、水素イオン、電子が反応し、以下の式(Y)に示したように水が生成する。

以上により、燃料極3031と空気極3032において電子の授受が行われ、これによりセル3001から電流が放電される。



燃料極 3031 が導電性高分子ゲル 3005 を少なくとも有することによって、導電性高分子ゲル 3005 に包含された水 3051 に、水素ガスを溶解させて水素イオンと電子に解離させることができる。このため、従来のように白金や白金合金から構成された触媒層を用いて水素ガスを吸着し水素イオンに解離させる必要がない。

空気極 3032 が導電性高分子ゲル 3005 を少なくとも有することによって、導電性高分子ゲル 3005 に包含された水 3051 に、酸素ガスを溶解させて取り込むことができる。このため、従来のように白金や白金合金から構成された触媒層を用いて酸素ガスを吸着させる必要がない。

以上のように、従来のように白金や白金合金から構成された触媒層を用いる必要がなく、安価な電極 3003 が実現でき、この電極 3003 を用いることによって燃料電池の製造コストを低減できる。

導電性高分子ゲル 3005 は、適度な強度を有しつつ導電性を有するため、従来のように、燃料極 3031 や空気極 3032 を、支持層と触媒層の 2 層構造とする必要がなく、導電性高分子ゲル 3005 のみで形成できる。

通常、燃料電池の発電部としては、セル 3001 を複数個、積層して集合化したスタック構造が採用されており、これにより高い起電力が得られる。このため、各セル 3001 の燃料極 3031 や空気極 3032 の膜厚が薄くできると、発電部の厚さを大幅に薄くでき、燃料電池の薄型化、小型化が可能となる。

電極 3003 を構成する導電性高分子ゲル 3005 の薄膜の膜厚は、0.01 μm 以上、50 μm 以下が好ましく、これにより導電性高分子ゲル 3005 の薄膜は、適度な強度をもって形状を保持できる。水素ガス又は酸素ガスと、導電性高分子ゲル 3005 に包含された水 3051 との接触面積を十分にとることができ、効率良く水素ガス又は酸素ガスを水 3051 中に溶解させて取り込むことができる。

電極 3003 が導電性高分子ゲル 3005 から構成されたことによって、従来の触媒層と支持層の 2 層構造の場合のように 2 層が剥離する問題がなく、優れた長期安定性が得られる。

更に、従来の白金や白金合金等の触媒層を用いた場合のように、一酸化炭素の影響によって放電電圧や電流値が低下することがなく、安定してほぼ一定の電圧、電流値が得られる。

水素イオンは、導電性高分子ゲル3005内の水3051中を移動するが、水のイオン伝導性は、従来の白金や白金合金等の固体の触媒層に比べて優れており、水素イオンの移動（拡散）を迅速に行うことができる。

このため、燃料極3031における酸化反応と空気極3032における還元反応とを速い反応速度で行うことができ、これによりセル3001の出力損失を低減でき、高い放電電圧（起電力）が得られる。

実施例

次に実施例および比較例を挙げて本発明を詳しく説明する。しかし、本発明の主旨を逸脱しない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

<界面活性剤を添加してゲル化（密閉静置）>

以下に示す実施例1～4、比較例1～2では、界面活性剤を添加してゲル化を図る際に、密閉静置した場合について述べる。

実施例1

本例では、導電性共役系高分子コロイド分散液であるPEDOT/PSS [商品名：Baytron P、導電性ポリマー(PEDOT/PSS)の濃度約1.3質量%コロイド水分散液、バイエル社製] 100質量部に、添加物としてドデシルベンゼンスルホン酸(Dodecylbenzene sulfonic acid: (C₁₂H₂₅C₆H₄SO₃H): 以下、DBSとも称す)を0.7質量部混合し、約10分間攪拌した後に、静置温度10°C、25°Cおよび50°Cにて、密閉して1日静置することにより、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

個々の静置温度で得られた試料につき、ゲル化の度合いを調べた。その際、ゲル化の判定基準として、次に述べる三水準(○印、△印、×印)を用いた。○印は固化し、自立できる状態のものが得られた場合を、△印は固化はしないが、高

粘度のものが得られた場合を、×印は前述の二水準（○印、△印）に該当しない場合を、それぞれ示す。

○印のゲルが得られた場合、静置温度50°Cの試料を用いて上述した導電性の測定法を実施し、ゲルの導電性を調べた。ただし、一印は測定限界値より小さな導電性を示した場合、*印はゲル化せず導電性の測定を行わなかった場合を、それぞれ示す。表1にゲル化の判定結果と導電性の測定結果を示す。

実施例2

本例では、添加物として混合させるDBSを1.0質量部とした以外は実施例1と同様に操作し、静置温度10°C、25°Cおよび50°Cにて、密閉して1日静置することにより、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例1と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表1にゲル化の判定結果と導電性の測定結果を示す。

実施例3

本例では、添加物として混合させるDBSを2.0質量部とした以外は実施例1と同様に操作し、静置温度10°C、25°Cおよび50°Cにて、密閉して1日静置することにより、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例1と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表1にゲル化の判定結果と導電性の測定結果を示す。

実施例4

本例では、添加物として混合させるDBSを1.0質量部とした以外は実施例1と同様に操作し、静置温度10°C、25°Cおよび50°Cにて、密閉して1日静置することにより、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例1と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表1にゲル化の判定結果と導電性の測定結果を示す。

比較例1

本例では、添加物としてDBSを混合させなかつた（DBS=0質量部）以外は実施例1と同様に操作し、静置温度10°C、25°Cおよび50°Cにて、密閉して1日静置することにより、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例1と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表1にゲル化の判定結果と導電性の測定結果を示す。

比較例2

本例では、添加物として混合させるDBSを0.5質量部とした以外は実施例1と同様に操作し、静置温度10°C、25°Cおよび50°Cにて、密閉して1日静置することにより、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例1と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表1にゲル化の判定結果と導電性の測定結果を示す。

表1

添加物 (質量部)	ゲル化の測定結果			導電性の 測定結果 (mS/cm)	
	静置温度 (°C)				
	10	25	50		
実施例1	0.7	×	×	0.5	
実施例2	1.0	△	△	1.5	
実施例3	2.0	○	○	20	
実施例4	10.0	○	○	98	
比較例1	0.0	×	×	*	
比較例2	0.5	×	×	—	

表1より、以下の点が明らかとなった。

- (1) DBSを添加することでゲル化させることができる。
- (2) 静置温度を50°Cとした条件下では、添加量を0.5質量部とした場合、固化はしないが、高粘度のゲルが得られた。しかし、その導電性は極めて低い。
- (3) 添加量を0.7質量部以上とすることにより、固化し、自立できる状態のゲルが得られると共に、添加量を増やすにつれて導電性が急増する。
- (4) DBSを2.0質量部以上とした場合は、静置温度に依存せずゲル化させることができる。

以上の結果から、D B Sを0.7質量部～1.0質量部とした場合は静置温度が50°Cの条件下のみゲル化させることができる。これに対して、D B Sを2.0wt%以上とした場合は静置温度に依存せず安定したゲル化が可能であることが分かった。

実施例1～4における導電性の測定結果から、D B Sの添加量が多くなるにつれて、導電性が高くなる傾向、すなわち0.5～98(mS/cm)が確認された。

<アルコール類を添加してゲル化1(密閉静置)>

以下に示す実施例5～9、比較例3～9では、アルコール類を添加してゲル化を図る際に、密閉静置した場合について述べる。

実施例5

本例では、混合させる添加物をD B Sに代えてエタノール(E t h a n o l : C₂H₅OH:以下、E t O Hと略記する)を用い、その添加量を30質量部とし、また密閉して静置する時間を1日から1週間に変更した以外は実施例1と同様に操作し、静置温度10°C、25°Cおよび50°Cにて、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例1と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表2にゲル化の判定結果と導電性の測定結果を示す。

実施例6

本例では、混合させる添加物をE t O Hに代えてイソブノール(I s o p r o p a n o l : (CH₃)₂CHOH:以下、I P Aと略記する)を用い、その添加量を30質量部とした以外は実施例5と同様に操作し、静置温度10°C、25°Cおよび50°Cにて、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例1と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表2にゲル化の判定結果と導電性の測定結果を示す。

実施例 7

本例では、混合させる添加物をE t OHに代えて分子量が1 0 0 0のポリエチレングリコール(Polyethylene glycol:[(CH₂)₂O]_n:以下、PEGと略記する)を用い、その添加量を10質量部とした以外は実施例5と同様に操作し、静置温度10°C、25°Cおよび50°Cにて、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例1と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表2にゲル化の判定結果と導電性の測定結果を示す。

実施例 8

本例では、混合させる添加物をE t OHに代えて分子量が1 0 0 0のPEGを用い、その添加量を30質量部とした以外は実施例5と同様に操作し、静置温度10°C、25°Cおよび50°Cにて、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例1と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表2にゲル化の判定結果と導電性の測定結果を示す。

実施例 9

本例では、混合させる添加物をE t OHに代えて分子量が1 0 0 0のPEGを用い、その添加量を50質量部とした以外は実施例5と同様に操作し、静置温度10°C、25°Cおよび50°Cにて、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例1と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表2にゲル化の判定結果と導電性の測定結果を示す。

比較例 3

本例では、混合させる添加物をE t OHに代えてメタノール(Methanol:CH₃OH:以下、MeOHと略記する)を用い、その添加量を30質量部とした以外は実施例5と同様に操作し、静置温度10°C、25°Cおよび50°Cにて、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例1と同様にゲル化の判定と導電性の

測定を行った。表2にゲル化の判定結果と導電性の測定結果を示す。

比較例4

本例では、混合させる添加物としてE t OHを用い、その添加量を10質量部とした以外は実施例5と同様に操作し、静置温度10°C、25°Cおよび50°Cにて、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例1と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表2にゲル化の判定結果と導電性の測定結果を示す。

比較例5

本例では、混合させる添加物としてE t OHを用い、その添加量を50質量部とした以外は実施例5と同様に操作し、静置温度10°C、25°Cおよび50°Cにて、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例1と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表2にゲル化の判定結果と導電性の測定結果を示す。

比較例6

本例では、混合させる添加物をE t OHに代えてイソプロパノール（IPAと略記する）を用い、その添加量を10質量部とした以外は実施例5と同様に操作し、静置温度10°C、25°Cおよび50°Cにて、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例1と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表2にゲル化の判定結果と導電性の測定結果を示す。

比較例7

本例では、混合させる添加物をE t OHに代えてイソプロパノール（IPAと略記する）を用い、その添加量を50質量部とした以外は実施例5と同様に操作し、静置温度10°C、25°Cおよび50°Cにて、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例 1 と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表 2 にゲル化の判定結果と導電性の測定結果を示す。

比較例 8

本例では、混合させる添加物を E t OH に代えてエチレングリコール (E t h y l e n e g l y c o l : (CH₂OH)₂ : 以下、 EG と略記する) を用い、その添加量を 30 質量部とした以外は実施例 5 と同様に操作し、静置温度 10 °C、25 °C および 50 °C にて、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例 1 と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表 2 にゲル化の判定結果と導電性の測定結果を示す。

比較例 9

本例では、混合させる添加物を E t OH に代えてポリエチレングリコール (PEG と略記する) を用い、その添加量を 70 質量部とした以外は実施例 5 と同様に操作し、静置温度 10 °C、25 °C および 50 °C にて、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例 1 と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表 2 にゲル化の判定結果と導電性の測定結果を示す。

表2

	添加物 (質量部)					ゲル化の測定結果			導電性の 測定結果 (mS/cm)
						静置温度 (°C)			
	MeOH	EtOH	IPA	EG	PEG	10	25	50	
実施例5		30				×	×	○	0.5
実施例6			30			×	△	○	1.0
実施例7					10	×	×	○	0.5
実施例8					30	×	×	○	0.2
実施例9					50	×	○	○	0.05
比較例3	30					×	×	△	—
比較例4		10				×	×	×	*
比較例5		50				×	△	△	—
比較例6			10			×	×	△	—
比較例7			50			×	△	△	—
比較例8				30		×	×	×	*
比較例9					70	×	△	△	—

表2より、以下の点が明らかとなった。

- (1) 静置温度が10°Cの条件下では何れの添加物でもゲル化させることはできない。
- (2) 静置温度が25°Cの条件下では、PEGを50質量部添加した場合(実施例9)のみ、固化し、自立できる状態のゲルが得られた。実施例6、比較例5、比較例7、比較例9においては、固化はしないが、高粘度のゲルが確認された。
- (3) 静置温度が50°Cの条件下において固化し、自立できる状態のゲルを得ることができる添加物は、EtOH、IPAおよびPEGの3種類であった(実施例5~9)。
- (4) EtOHは30質量部添加した場合(実施例5)のみ、固化し、自立できる状態のゲルが得られた。添加量を10質量部または50質量部とした場合(比較例4、5)は、ゲル化しないか、ゲル化しても固化は認められなかった。
- (5) IPAは30質量部添加した場合(実施例6)のみ、固化し、自立できる状態のゲルが得られた。添加量を10質量部または50質量部とした場合(比較例6、7)は、ゲル化しても固化は認められなかった。
- (6) PEGは10質量部~50質量部添加した場合(実施例7~9)、固化し、自立できる状態のゲルが得られた。添加量を70質量部とした場合(比較例9)

は、ゲル化しても固化は認められなかつた。

以上の結果から、密閉静置条件下において、添加物としてアルコール類を用いた場合は、その添加量を 30 wt % 程度とすることによりゲル化が可能であることが分かつた。

実施例 5～9 における導電性の測定結果から、添加物の種類に依存せず、ほぼ同様の導電性、すなわち 0.05～1.0 (mS/cm) を有することが確認された。

<アルコール類を添加してゲル化 2 (開放静置)>

以下に示す実施例 10～12、比較例 10～11 では、アルコール類を添加してゲル化を図る際に、開放静置した場合について述べる。

実施例 10

本例では、混合させる添加物を DBS に代えてエチレングリコール (Ethyleneglycol : (CH₂OH)₂ : 以下、 EG と略記する) を用い、その添加量を 10 質量部とし、静置する際に開放静置した以外は実施例 5 と同様に操作し、静置温度 10°C、25°C および 50°C にて、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例 1 と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表 3 にゲル化の判定結果と導電性の測定結果を示す。

実施例 11

本例では、混合させる添加物である EG の添加量を 30 質量部とした以外は実施例 10 と同様に操作し、静置温度 10°C、25°C および 50°C にて、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例 1 と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表 3 にゲル化の判定結果と導電性の測定結果を示す。

実施例 12

本例では、混合させる添加物であるEGの添加量を50質量部とした以外は実施例10と同様に操作し、静置温度10°C、25°Cおよび50°Cにて、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例1と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表3にゲル化の判定結果と導電性の測定結果を示す。

比較例10

本例では、混合させる添加物であるEGの添加量を5質量部とした以外は実施例10と同様に操作し、静置温度10°C、25°Cおよび50°Cにて、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例1と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表3にゲル化の判定結果と導電性の測定結果を示す。

比較例11

本例では、混合させる添加物であるEGの添加量を70質量部とした以外は実施例10と同様に操作し、静置温度10°C、25°Cおよび50°Cにて、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例1と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表3にゲル化の判定結果と導電性の測定結果を示す。

表3

	添加物 (質量部)	ゲル化の測定結果			導電性の 測定結果 (mS/cm)
		静置温度 (°C)			
		EG	10	25	50
実施例10	10	×	×	○	1.0
実施例11	30	×	×	○	3.0
実施例12	50	×	×	○	5.0
比較例10	5	×	×	△	*
比較例11	70	×	×	△	*

表3より、以下の点が明らかとなった。

(1) 静置温度が10°Cおよび25°Cの条件下では何れの添加量でもゲル化させることはできない。

(2) 静置温度が50°Cの条件下においてゲル化させることができる。特に、添加量を10~50質量部の範囲としたとき、固化し、自立できる状態のゲルが得られた。添加量を5質量部または70質量部とした場合(比較例10~11)は、ゲル化しても固化は認められなかった。

以上の結果から、開放静置条件下において、添加物としてエチレングリコール(EG)を用いた場合は、その添加量を10~50質量部とすることにより安定したゲル化が可能であることが分かった。

実施例10~12における導電性の測定結果から、EGの添加量が多くなるにつれて、導電性が若干増加する傾向が確認された。

<電解質を添加してゲル化(開放静置)>

以下に示す実施例13~16では、界面活性剤やアルコール類を添加すると共に、電解質を添加してゲル化を図る際に、開放静置した場合について述べる。

実施例13

本例では、添加物としてEGからなるアルコールを用い、その添加量を30質量部とし、さらに電解質を添加した場合について述べる。電解質としては、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(Tri fluoromethane sulfonic Acid Lithium Salt: CF₃SO₃Li:以下、TFMS-Liと略記する)を用い、その添加量を5質量部とし、静置する際に開放静置した以外は実施例10と同様に操作し、静置温度10°C、25°Cおよび50°Cにて、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例1と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表4に、ゲル化の判定結果と電位差の測定結果を示す。

実施例14

本例では、電解質としてTFMS-Liに代えてトリフルオロメタンスルホン

酸銀 (Trifluoromethanesulfonic Acid Silver Salt: $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$: 以下、TFMS-Agと略記する) を用い、その添加量を 5 質量部とした以外は実施例 13 と同様に操作し、静置温度 10°C、25°C および 50°C にて、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例 1 と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表 4 に、ゲル化の判定結果と電位差の測定結果を示す。

実施例 15

本例では、添加物として DBS からなる界面活性剤を用い、その添加量を 2 質量部とし、さらに電解質を添加した場合について述べる。電解質としては TFMS-Li を用い、その添加量を 5 質量部とし、静置する際に開放静置した以外は実施例 13 と同様に操作し、静置温度 10°C、25°C および 50°C にて、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例 1 と同様にゲル化の判定と導電性の測定を行った。表 4 に、ゲル化の判定結果と電位差の測定結果を示す。

実施例 16

本例では、電解質として TFMS-Li に代えて TFMS-Ag を用い、その添加量を 5 質量部とした以外は実施例 15 と同様に操作し、静置温度 10°C、25°C および 50°C にて、静置温度の異なる試料を個別に作製した。

本例で得られた各試料に対しても、実施例 1 と同様にゲル化の判定と、上述した方法により起電力の測定を行った。表 4 に、ゲル化の判定結果と電位差の測定結果を示す。同じ測定法により蒸留水の電位差を測定したところ、100 mV であった。

表4

	添加物 (質量部)				ゲル化の測定結果			電位差の 測定結果 (mV)
	EG	DBS	TFMS-Li	TFMS-Ag	静置温度 (°C)	10	25	
実施例 13	30	0	5	0	×	×	○	100
実施例 14	30	0	0	5	×	×	○	300
実施例 15	0	2	5	0	×	×	○	150
実施例 16	0	2	0	5	×	×	○	400

表4より、以下の点が明らかとなった。

- (1) 静置温度が10°Cおよび25°Cの条件下では何れの添加量でもゲル化させることはできない。
- (2) 静置温度が50°Cの条件下においては、いずれの実施例（実施例13～16）においてもゲル化させることができ、固化し、自立できる状態のゲルが得られた。
- (3) EGからなる添加物に、TFMS-Liからなる電解質を添加して得られたゲル（実施例13）における電位差は蒸留水と変わらない。しかし、電解質をTFMS-Agに代えて得られたゲル（実施例14）の電位差は3倍に増加した。
- (4) DBSからなる添加物に、TFMS-Liからなる電解質を添加して得られたゲル（実施例15）における電位差は5割ほど増えた。電解質をTFMS-Agに代えると、電位差は大幅に増加し4倍となった。

以上の結果から、開放静置条件下において、添加物としてEGまたはDBSの界面活性剤と、TFMS-LiまたはTFMS-Agの電解質を用いた場合は、安定したゲル化が可能であることが分かった。電解質の添加は、電位差の向上をもたらし、特にTFMS-Agからなる電解質をえた場合にその効果が顕著であることが確認された。

実施例17

PEDOT/PSS水溶液（濃度約1.3%、バイエル社製、Baytron P）に、5%のエチレングリコールを添加し、シャーレ上に展開した。これを、

恒温槽の中に配し、50°C、12時間静置することにより、PEDOT/PSSのゲル膜を作製した。

次いで、シャーレ中に少量の蒸留水を加えた後、大量のアセトンでシャーレを満たすことにより、PEDOT/PSSのゲル膜をシャーレの内底面から剥がした。

この剥がしたゲル膜を濾紙で挟み、大気中において加熱乾燥(80°C~100°Cの範囲)することにより本例に係るゲル膜を得た。

その後、このゲル膜から、長さ5cm、幅5mm、膜厚15μmの短冊状に切り出した試料 α を作製した。この試料 α を、水(蒸留水)およびアセトン中に交互に浸漬して、試料 α の体積変化を観察した。

蒸留水に浸漬することで、試料 α の長さは5cmから5.7cmに変化し、約14%伸長した。これは親水性である試料 α が水和して、三次元的なゲルネットワーク中に水分子を取り込んで膨潤したためと思われる。膨潤が等方的に起こると仮定した場合、試料 α の乾燥重量に対する含水率は48%であった。次に、蒸留水に浸漬してあった試料 α をアセトン中に浸漬すると急激に収縮し、その長さは5.25cmとなった。これは、貧溶媒であるアセトンにより試料 α の脱水が起こったためと考えられる。試料 α は、水/アセトン中に交互に浸漬することで繰り返し体積変化が起こることも確認された。

以上の結果より、本例に係る導電性高分子ゲルからなる試料 α は、前記挙動が可能なことから、例えばアクチュエータとして好適な機能を備えていることが分かった。

比較例12

エチレングリコールを加えなかった他は実施例17と同様にして得られたゲル膜から、実施例17と同様に短冊状の試料 β を作製した。

試料 β は、空気中においては短冊形状を維持していたが、蒸留水に浸漬すると急激に膨潤した。時間と共にさらに膨潤が進み、やがて細かく破壊してしまった。試料 β のゲルは、エチレングリコールで架橋されていないため、力学的に脆いためこの破壊に至ったものと推定した。

上述した実施例 17 及び比較例 12 の結果から、本発明に係る導電性高分子ゲルは短冊状にすることで、アクチュエータ用途として有望であることが明らかとなつた。

実施例 18

本例では、上述した導電性高分子ゲル、例えば実施例 3 により得られたゲルを、局所的処理剤イオン導入用パッチラベルに適用した実施態様について、図 3～図 5 を用いて説明する。

図 3 は、本発明に係る局所的処理剤イオン導入用パッチラベルの一例を示す概略断面図を模式的に示す説明図である。図 4 および図 5 は、本発明に係る局所的処理剤イオン導入用パッチラベルの他の一例を示す概略断面図を模式的に示す説明図である。

図 3～図 5 に示した局所的処理剤イオン導入用パッチラベルは、何れも、パッドの一方の面上に離間して配されるアノードおよびカソードからなる電極とを備え、パッドの他方の面を被検体に接触させ、電極間に電流を流すことにより、被検体に対して局所的に処理剤を導入するイオン導入用パッチラベルである。パッドは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、界面活性剤および／またはアルコールを含む導電性高分子ゲルから構成されている。

図 3 に示した局所処理剤イオン導入用パッチラベル 100 では、アノードとして機能する一方の電極 101 とカソードとして機能する他方の電極 102 を備え、両電極に跨るように本発明に係る導電性高分子ゲルからなるパッド 103 が配置される。電極間に絶縁材 104 と、各電極に接続されてなる電源 105 が設けられている。この局所処理剤イオン導入用パッチラベル 100 は、紙やプラスチックなどのシート状の基材 106 に、これらの各部品を所定の箇所に順次積層した構成となっている。

図示しない処理剤（例えば、薬剤、化粧品など）は、皮膚からなる被検体 10 の表面に予め用意されており、2つの電極 101、102 間に電源 105 から微弱な電流を流すことにより、処理剤をイオン化し、被検体 10 を通して局所組織中に浸透させ、効率よく導入できる。

図4において、図3と下二桁の符号が同じものは同一のものを表す。図4に示した局所処理剤イオン導入用パッチラベル200は、導電性高分子ゲルからなるパッド203の中に予め処理剤207が含まれている点において、図3の局所処理剤イオン導入用パッチラベル100と異なる。

局所処理剤イオン導入用パッチラベル200の場合、パッド203の中に予め処理剤207を含む構成としたことにより、被検体10の表面に前もって処理剤を塗る必要がないので、取扱い上あるいは使用上の利便性が図れる。

図5において、図3と下二桁の符号が同じものは同一のものを表す。図5に示した局所処理剤イオン導入用パッチラベル300は、プラスチックなどで作られたケース状の基材308がその上面に多数の微細な孔309を備え、この基材308の上には処理剤307を収納した容器310が配されている点において、図3の局所処理剤イオン導入用パッチラベル100と異なる。

局所処理剤イオン導入用パッチラベル300の場合、基材308の中に設けられたゲル303に向かって、容器310に収納された処理剤307が孔309を通して、矢印で示すように供給される。この供給は、図示しない外部電源により強制的に行ってもよいし、あるいは重力や吸着力などにより自然に行われるようにしててもよい。このような供給系を備えることにより、被検体10の表面に対して長時間にわたって処理剤を送り込むことができるので、長期間に好適なパッチラベルの提供が可能となる。

実施例19

本例では、上述した導電性高分子ゲル、例えば実施例3により得られたゲルを、生体電極に適用した実施態様について、図6～図10を用いて説明する。

図6は、本発明に係る生体電極の一例を示す概略断面図を模式的に示す説明図である。図7～図10は、本発明に係る生体電極の他の一例を示す概略断面図を模式的に示す説明図である。

図6～図10に示した生体電極は、何れも、電極素子と、電極素子と被検体との間を電気的および物理的に結ぶ部材とを備えた生体電極であって、前記部材は、水を主成分とし、導電性共役系高分子、界面活性剤および／またはアルコールを

含む導電性高分子ゲルから構成されている。

図6に示した生体電極400において、本発明に係る導電性高分子ゲルからなる部材401は、この部材401の離型性に優れたポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートなどのプラスチックからなる容器または紙の表面に離型性を付与するためにシリコーン処理などを施した容器402に収納され、部材401に対して密着性を有すると共に非導電性をもつポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニルなどのシート状の蓋体403で封した構成からなる。蓋体403には、部材401と導通可能なように一端を配してなる電極素子404が付設されている。電極素子404の他端405は、心電図などの装置から延びるリード線を接続する端子として機能する。

生体電極400を用いて心電などを測定する場合には、電極素子404の他端405に心電図計のリード線を接続し、容器402を蓋体403から剥がし、導電性高分子ゲルからなる部材401を人体（被検体）の所定の箇所に貼付する。

図7において、図6と下二桁の符号が同じものは同一のものを表す。図7に示した生体電極500は、導電性高分子ゲルからなる部材501を収納する容器502の内側面に沿って粘着剤層506を設けた点が、図6の生体電極400と異なる。

容器502を蓋体503から剥がしたとき、粘着剤層506は部材501の側面に移行する。したがって、導電性高分子ゲルからなる部材501を人体皮膚面（被検体）の所定の箇所に貼付する際、粘着剤層506の作用により皮膚面との密着性が良好になる。粘着剤層506は予め容器502の内側面に設けておくことが好ましく、また容器502からの離型性を高めるために容器502の内側面が離型処理されていることが好ましい。

図8において、図6と下二桁の符号が同じものは同一のものを表す。図8に示した生体電極600は、立体的な電極素子404に代えて、例えば導電性インクを用いたり、金属箔などを用いて例えばプラスチックフィルムからなる蓋体503の所定の一面の箇所にパターン印刷したり貼付して形成された平面的な電極素子604を用いた点が、図6の生体電極400と異なる。

平面的な電極素子604を備えることにより、生体電極600は凸部のない外

形をもつことができるので、人体（被検体）の皮膚を傷つけるおそれがなく、使用時の安全性を向上できる。

図9において、図6と下二桁の符号が同じものは同一のものを表す。図9に示した生体電極700は、一つの蓋体において、所定の距離だけ離間して位置するように電極素子705aと705bが配されおり、それぞれ電極素子ごとに導電性高分子ゲルからなる部材701a、701bを設けてなる点が、図6の生体電極400と異なる。

生体電極700を用いて、例えば、測定または治療をする場合には、電極素子705aと705bに外部装置のリード線を接続し、導電性高分子ゲルからなる部材701a、701bを人体（被検体）の所定の箇所に貼付する。

図10において、図6と下二桁の符号が同じものは同一のものを表す。図10に示した生体電極800は、不織布などからなる基材810の上下両面に導電性高分子ゲルからなる部材801a、801bを配し、さらに部材801a、801bを介して基材810と対向する位置にセパレータ811a、811bを設けた点が、図6の生体電極400と異なる。図10は、部材801bの側面には、アクリル系、ゴム系、シリコーン系、ビニルエーテル系などの粘着剤層806を設けた例を示している。セパレータ811a、811bとしては、片面あるいは両面にシリコーン樹脂やフッ素樹脂を塗布して剥離処理を施したプラスチックフィルムや紙などが好適に用いられる。

生体電極800を製造するには、例えば、セパレータ811bの所定の箇所に粘着剤層806を設けたものを基材810の下面に粘着固定させ、基材810の上面の所定の箇所に図示しない枠などを設置し、その枠で囲まれた内部に、水を主成分とし、導電性共役系高分子、界面活性剤および／またはアルコールを含む流動性組成物を注入する。すると、基材810の目の間や隙間などを通過して、流動性組成物は下方に流出する。次いで、枠に囲まれた内部の流動性組成物と下方に浸出した流動性組成物をそのまま静置すると、両方の流動性組成物はゲル化し、基材の810の上下両面に導電性高分子ゲル801a、801bを形成できる。その後、枠を取り除き、導電性高分子ゲル801aと接するようにセパレータ811aを設置することにより、生体電極800が得られる。

生体電極800は、セパレータ811bを剥がし、導電性高分子ゲル801bを人体（被検体）の所定の箇所に貼付して用いる。すると、導電性高分子ゲル801bの側外面に設けた粘着剤層806は、導電性高分子ゲル801bの人体（被検体）に対する密着性を高めるように働くので、測定の安定性を図ることが可能となる。

実施例20～23

図17Bに示した導電性高分子ゲル2002を以下に示す方法で作製した。

導電性共役系高分子2022であるPEDOT/PSSのコロイド分散液〔商品名：Baytron P、導電性ポリマー(PEDOT/PSS)の濃度約1.3質量%コロイド水分散液、バイエル社製〕100質量部に、界面活性剤2023としてドデシルベンゼンスルホン酸(Dodecylbenzene sulfonic acid: (C₁₂F₂₅C₆H₄SO₃H): 以下、DBSとも称す。)を1質量部混合し、約10分間攪拌した後に、密閉して静置温度50°Cにて1日静置することによって導電性高分子ゲル2002を作製した。

次に、表5に示された含有量（質量部）で、導電性高分子ゲル2002、導電性粉末2003としての銀粉、樹脂バインダ2004、溶剤を混合して、導電性ペースト2001を製造した。

表5では、導電性高分子ゲル2002、導電性粉末2003の銀粉、樹脂バインダ2004、溶剤の和が100質量部となるように示している。

導電性粉末2003の銀粉として、銀粉（商品名：シルベストE-20（徳力本店社製））と、銀粉（商品名：シルベストE-20（徳力本店社製））とを質量比で8:2の割合で混合されたものを用いた。

更に、樹脂バインダ2004として、ポリエステル（商品名：バイロン500（東洋紡績社製））を用いた。

表5

	銀 粉末	樹脂 バインダ	溶剤		導電性 高分子ゲル
			ブチル セロソルブア セテート	イソ ホロン	
実施例 20	61.9	14.3	17.1	1.9	4.8
実施例 21	59.1	13.6	16.4	1.8	9.1
実施例 22	56.5	13.0	15.7	1.7	13.0
実施例 23	54.2	12.5	15.0	1.7	16.7
比較例 13	70.0	15.0	13.0	2.0	0

スクリーン印刷法によって、導電性ペースト2001を、基材2006のPETフィルム（商品名：ルミラーS、東レ社製）に、平面コイル状に塗布した。

導電性ペースト2001が塗布されたPETフィルムを、内部温度が150℃の熱風炉に静置し、150℃で30分加熱して導電性ペースト2001を硬化させてアンテナコイル2071を形成した。

次に、NCP (Non Conductive Resin Paste: 無導電粒子ペースト) 工法によって、ICチップ2072（商品名：Mifare、フィリップス社製）を、その金メッキバンプがアンテナコイル2071の両末端に電気的に接続されるように、基材2006に実装した。

以上により、図18に示されたように、導電性ペースト2001が硬化されて形成されたアンテナコイル2071と、このアンテナコイル2071に接続されたICチップ2072とから構成されたRF-IDモジュール2007を具備する非接触型ICメディア2005が製造された。

比較例13

導電性高分子ゲルを含有せず、表5に示された含有率の銀粉、樹脂バインダ、

溶剤を含有する導電性ペーストを用いる以外は、実施例と同様にして非接触型ICメディアを製造した。

各非接触型ICメディア2005のアンテナコイル2071の電気抵抗を測定した。ICチップ2072が実装されていない状態の非接触型ICメディア2005、すなわち基材2006と、この基材2006上に導電性ペースト2001が塗布、硬化されて形成されたアンテナコイル2071とから構成されたものを焼成し、その焼成後の金属残渣を定量した。得られた電気抵抗と金属残渣の結果を表6に示した。

表6

	(G+C _p) / (G+P)	(G+P) / B	シート抵抗	焼成後金属残渣
実施例20	0.0714	4.67	2.7	68%以下
実施例21	0.133	5.00	4.9	60%以下
実施例22	0.188	5.33	6.8	58%以下
実施例23	0.235	5.67	10.3	56%以下
比較例13	0	4.67	1.0	70%以上

導電性高分子グル2002の含有量が多くなるほど、電気抵抗が大きくなるが、実施例のように比(G+P)/Bが、4以上、6以下の場合、電気抵抗は11Ω/□以下であり、配線として十分な導電性が得られ、アンテナコイル2071として使用できる。

導電性高分子グル2002の含有量を多くすることによって、銀粉末の含有量を低減でき、環境負荷を抑制できる。特に、比((G+C_p)/(G+P))が0.07以上の場合、焼成後の金属残渣が68%以下となり、比較例13に比べて環境負荷を抑制できる。

比 $((G + C_p) / (G + P))$ が 0.13 以上の場合、焼成後の金属残渣が 60% 以下となり、比較例 13 に比べて大幅に環境負荷を抑制できる。

各非接触型 IC メディア 2005 について、リーダライタ（フィリップス社製）を用いて、データの送受信を行った。全ての非接触型 IC メディア 2005 では、IC チップ 2072 へのデータの送受信が行えることが確認された。

実施例 24

図 21B に示した導電性高分子ゲル 3005 を以下に示す方法で作製した。

導電性共役系高分子 3052 のコロイド分散液である PEDOT/PSS [商品名 : Baytron P、導電性ポリマー (PEDOT/PSS) の濃度約 1.3 質量% コロイド水分散液、バイエル社製] 100 質量部に、界面活性剤 3053 としてドデシルベンゼンスルホン酸 (Dodecylbenzene sulfonic acid : $(C_{12}F_{25}C_6H_4SO_3H)$: 以下、DBS とも称す。) を 1 質量部混合し、約 10 分間攪拌した後に、密閉して静置温度 50°C にて 1 日 静置することによって導電性高分子ゲル 3005 を作製した。

高分子電解質膜 3002 として、パーフルオロスルホン酸膜 (商品名 : ナフィオン (Nafion)、デュポン (Dupont) 社、厚さ 150 μm) を用い、この高分子電解質膜 3002 の両面に、それぞれ導電性高分子ゲル 3005 (2 cm × 2 cm、厚さ 15 μm) を接触させた状態で、一対のセパレータ 3004 間に配した。高分子電解質膜 3002 と導電性高分子ゲル 3005 とをセパレータ 3004 によって挟持し、図 19 に示したセル 3001 を作製した。

セパレータ 3004 の表面には、ガスの流路となる溝が設けられており、セパレータ 3004 と導電性高分子ゲル 3005 間に水素ガス又は酸素ガスを供給できる。

高分子電解質膜 3002 の両面に設けられた導電性高分子ゲル 3005 のうち、一方の導電性高分子ゲル 3005 が燃料極 3031 となり、他方の導電性高分子ゲル 3005 が空気極 3032 となる。

作動温度 80°Cにおいて、燃料極側セパレータ 3041 と燃料極 3031との間に水素ガスを供給し、また空気極側セパレータ 3042 と空気極 3032との

間に酸素ガスを供給すると、セル3001から電流が放電し、起電力0.905Vが得られた。

比較例14

燃料極3131と空気極3132として、導電性高分子ゲル3005の代わりに、白金触媒3162a, 3162bを担持させたカーボンペーパ3161a, 3161b (2cm×2cm、厚さ300~500μm) を用いた以外は、実施例24と同様にして、図22に示したセル3101を作製した。

作動温度80°Cにおいて、燃料極側セパレータ3141と燃料極3131との間に水素ガスを供給し、また空気極側セパレータ3142と空気極3132との間に酸素ガスを供給すると、セル3101から電流が放電し、起電力0.945Vが得られた。

比較例14では、燃料極3131と空気極3132は、それぞれ厚さが300~500μmであるのに対して、実施例24では、燃料極3031と空気極3032は、それぞれ厚さが15μmであり、厚さが約1/20~1/30とすることができ、更に実施例24では、比較例14とほぼ同等の高い起電力を得られた。

比較例14とは異なり、実施例24では、白金を用いておらず、安価に燃料電池用電極を製造できた。

産業上の利用の可能性

本発明は、水の凝固点以下の温度域からなる雰囲気に晒された場合でも、良好な導電性を維持できる導電性高分子ゲルを提供する。この導電性高分子ゲルは、アクチュエータ、イオン導入用パッチラベル、生体電極、トナー、導電機能部材、帶電防止シート、印刷回路部材、導電性ペースト、燃料電池用電極、及び燃料電池などに利用可能である。また、この導電性高分子ゲルは、外気が水の凝固点以下というような過酷な条件下で安定した機能の発揮が求められる機器の出力安定性にも寄与する。

請求の範囲

1. 水を主成分とし、導電性共役系高分子、および、界面活性剤およびアルコールの少なくとも一方を含む導電性高分子ゲル。
2. 請求項1記載の導電性高分子ゲルであって、さらに電解質を含む。
3. 請求項1記載の導電性高分子ゲルであって、前記導電性共役系高分子は、ドーパントがドーピングされている。
4. 請求項1記載の導電性高分子ゲルであって、前記導電性共役系高分子は、ポリピロールまたはポリチオフェンである。
5. 請求項3記載の導電性高分子ゲルであって、前記ドーパントは、ポリスチレンスルホン酸である。
6. 請求項1記載の導電性高分子ゲルであって、前記界面活性剤として、アルキルベンゼンズルホン酸を含む。
7. 請求項1記載の導電性高分子ゲルであって、前記アルコールとして、炭素数3以上の一価アルコールおよび多価アルコールの少なくとも一方を含む。
8. 導電性高分子ゲルの製造方法であって、導電性共役系高分子コロイド分散液および導電性共役系高分子溶液の少なくとも一方に、界面活性剤およびアルコールの少なくとも一方を添加する工程と、
得られた混合物を静置することにより、前記導電性共役系高分子コロイド分散液および導電性共役系高分子溶液の少なくとも一方をゲル化させる工程とを有する。

9. アクチュエータであって、導電性高分子ゲルで形成されたアクチュエータ本体を有し、前記導電性高分子ゲルは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、および、界面活性剤およびアルコールの少なくとも一方を含む。
10. イオン導入用パッチラベルであって、導電性高分子ゲルで形成されたパッドと、前記パッドの一方の面に離間して設けられた一対の電極を備え、前記導電性高分子ゲルは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、および、界面活性剤およびアルコールの少なくとも一方を含む。
11. 生体電極であって、電極素子と、前記電極素子と被検体との間を電気的および物理的に結ぶ部材とを備え、この部材は導電性高分子ゲルで形成され、前記導電性高分子ゲルは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、および、界面活性剤およびアルコールの少なくとも一方を含む。
12. トナーであって、導電性高分子ゲルで形成されたコアと、前記コアの表面に設けられた樹脂部とを有し、前記導電性高分子ゲルは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、および、界面活性剤およびアルコールの少なくとも一方を含む。
13. 請求項12に記載のトナーであって、前記導電性共役系高分子はドーパントがドーピングされている。
14. 導電機能部材であって、基材と、前記基材の少なくとも一面に設けられたトナーからなる導電部とを備え、前記トナーは、導電性高分子ゲルで形成されたコアと、前記コアの表面に設けられた樹脂部とを有し、前記導電性高分子ゲルは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、および、界面活性剤およびアルコールの少なくとも一方を含む。
15. 帯電防止シートであって、基材と、前記基材の少なくとも一面に設けられ

たトナーからなる導電部とを備え、

前記導電部は平面状をなし、

前記トナーは、導電性高分子ゲルで形成されたコアと、前記コアの表面に設けられた樹脂部とを有し、

前記導電性高分子ゲルは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、および、界面活性剤およびアルコールの少なくとも一方を含む。

16. 印刷回路部材であって、基材と、前記基材の少なくとも一面に設けられたトナーからなる導電部とを備え、

前記導電部は、線状をなし、

前記トナーは、導電性高分子ゲルで形成されたコアと、前記コアの表面に設けられた樹脂部とを有し、

前記導電性高分子ゲルは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、および、界面活性剤およびアルコールの少なくとも一方を含む。

17. 導電性ペーストであって、導電性高分子ゲルと、導電性粉末と、樹脂バインダとを含有し、

前記導電性高分子ゲルは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、および、界面活性剤およびアルコールの少なくとも一方を含む。

18. 請求項17に記載の導電性ペーストであって、前記導電性共役系高分子はドーパントがドーピングされている。

19. 導電機能部材であって、基材と、前記基材の少なくとも一面に設けられた導電性ペーストからなる導電部とを備え、

前記導電性ペーストは、導電性高分子ゲルと、導電性粉末と、樹脂バインダとを含有し、

前記導電性高分子ゲルは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、および、界面活性剤およびアルコールの少なくとも一方を含む。

20. 印刷回路部材であって、基材と、前記基材の少なくとも一面に設けられた導電性ペーストからなる導電部とを備え、

前記導電性ペーストは、導電性高分子ゲルと、導電性粉末と、樹脂バインダとを含有し、

前記導電性高分子ゲルは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、および、界面活性剤およびアルコールの少なくとも一方を含む。

21. 請求項20に記載の印刷回路部材であって、前記線状の導電部によりアンテナが形成され、前記アンテナにICチップが接続されている。

22. 燃料電池用電極であって、導電性高分子ゲルを含み、前記導電性高分子ゲルは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、および、界面活性剤およびアルコールの少なくとも一方を含む。

23. 請求項22に記載の燃料電池用電極であって、前記導電性共役系高分子はドーパントがドーピングされている。

24. 燃料電池であって、1つ又は2つ以上のセルが積層された発電部を有し、前記セルは、電解質と、前記電解質を挟んで配置された第一電極および第二電極を有し、前記第一電極および前記第二電極の少なくとも一方は導電性高分子ゲルを含み、前記導電性高分子ゲルは、水を主成分とし、導電性共役系高分子、および、界面活性剤およびアルコールの少なくとも一方を含む。

1/11

FIG. 1

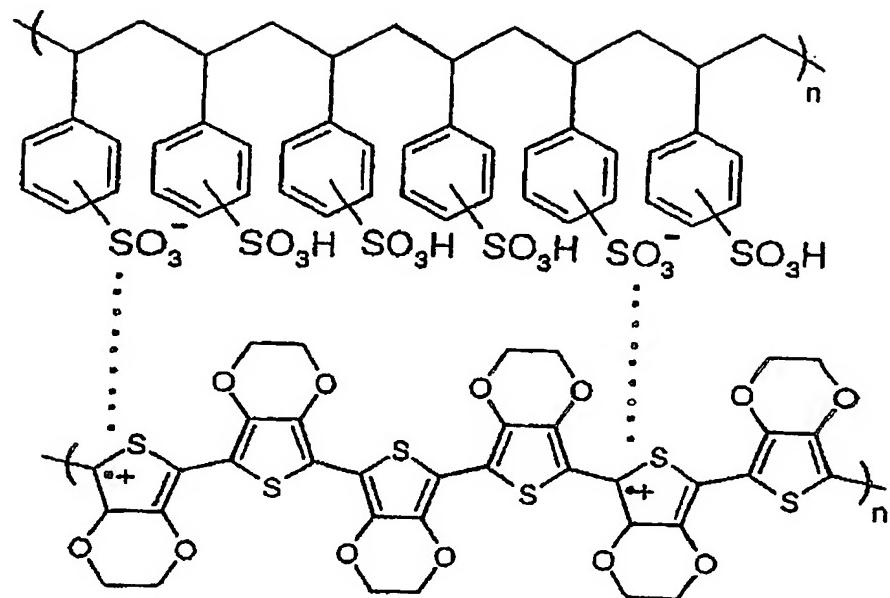


FIG. 2A

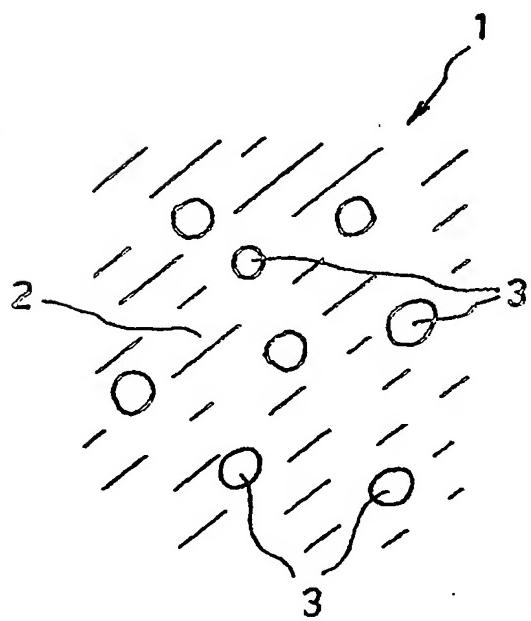
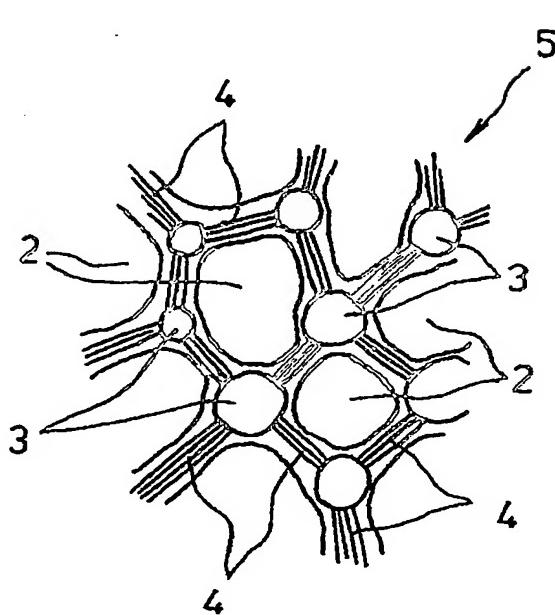


FIG. 2B



2/11

FIG. 3

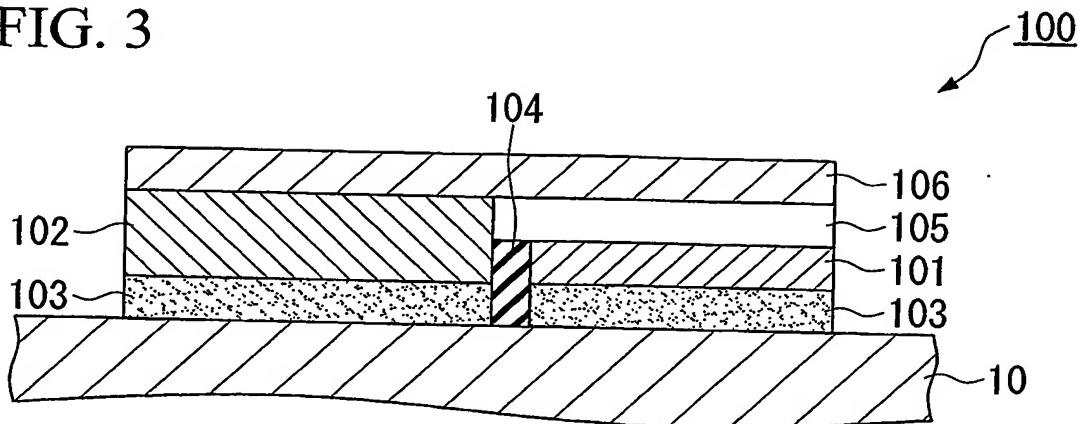


FIG. 4

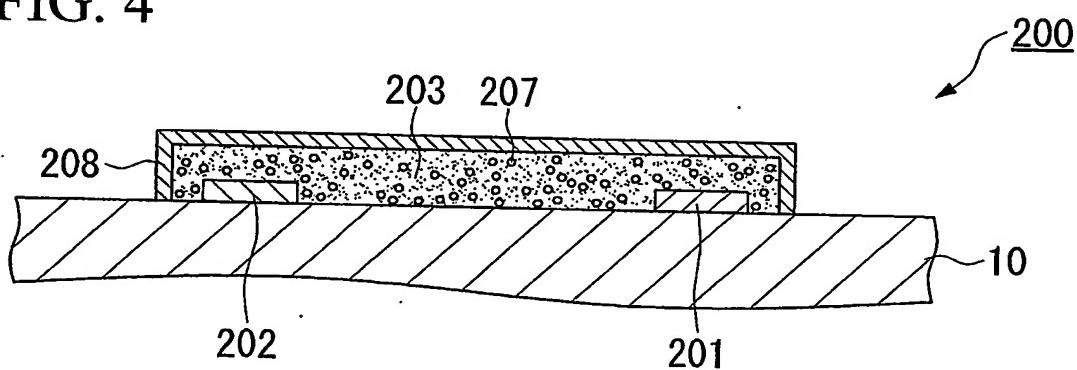
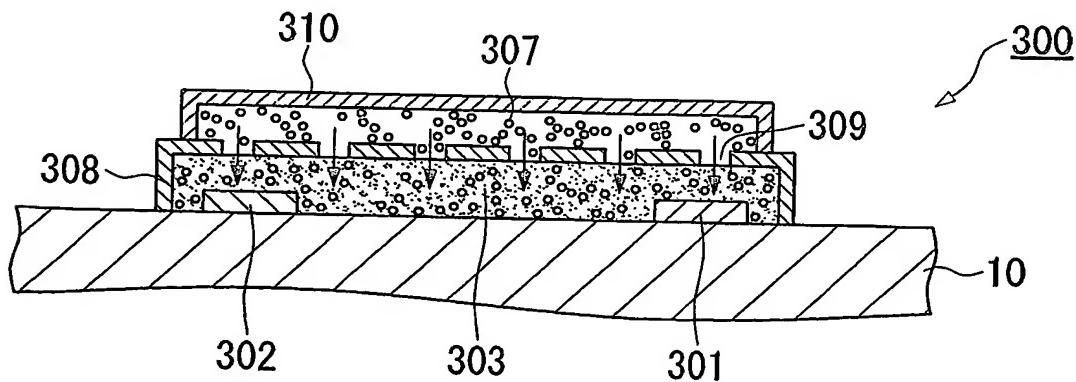


FIG. 5



3/11

FIG. 6

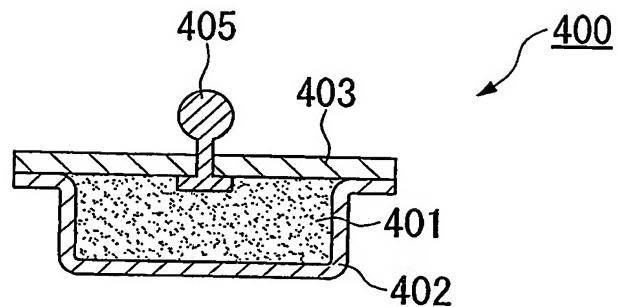


FIG. 7

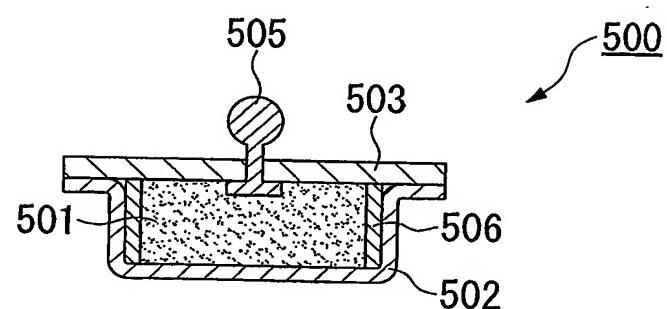
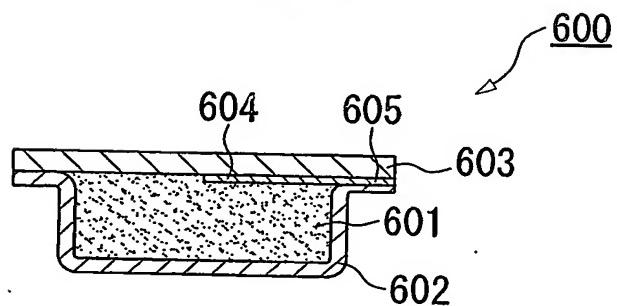


FIG. 8



4/11

FIG. 9

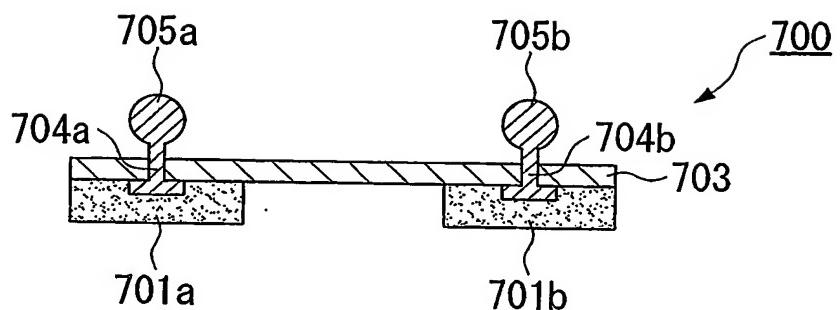
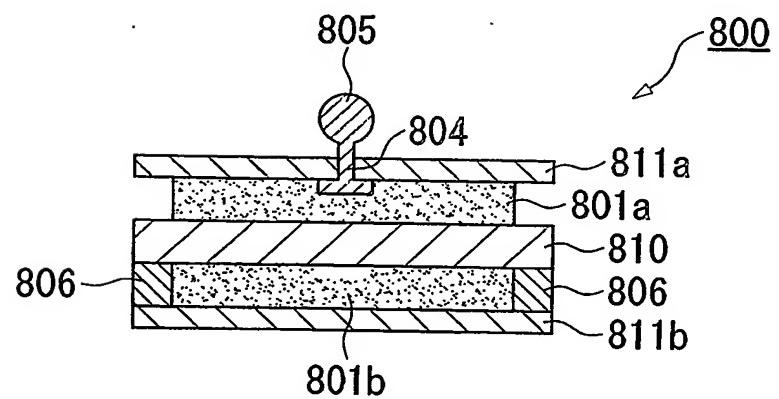


FIG. 10



5/11

FIG. 11

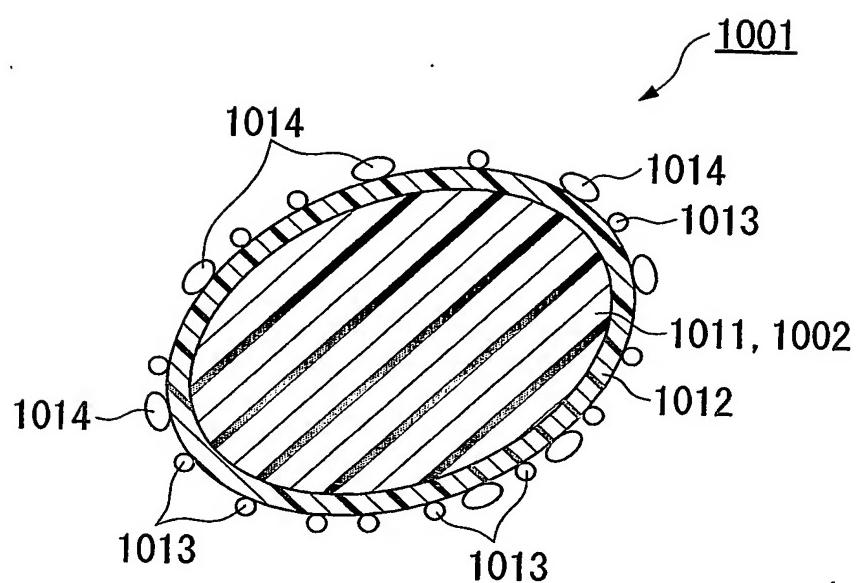
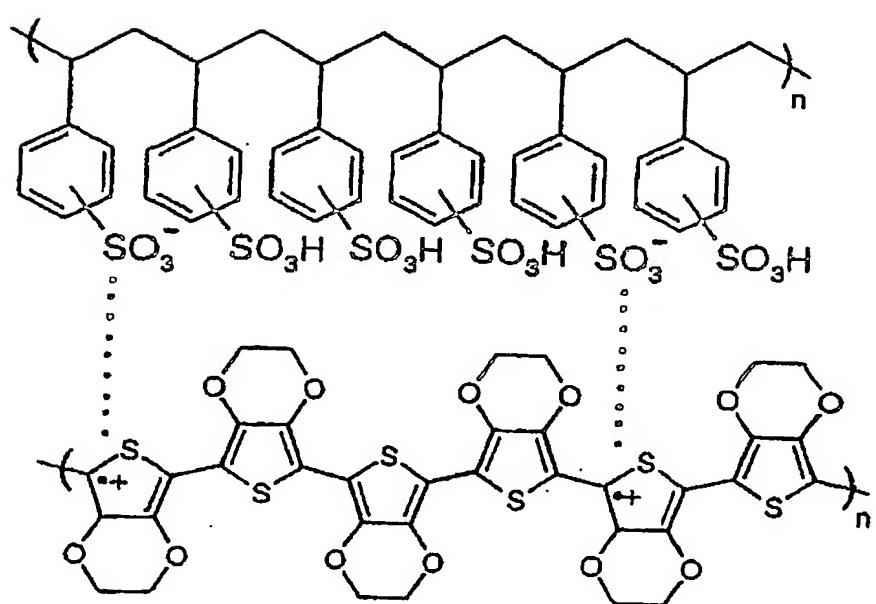


FIG. 12



6/11

FIG. 13A

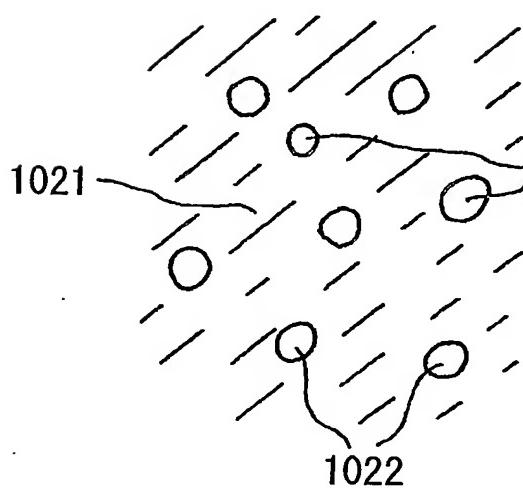


FIG. 13B

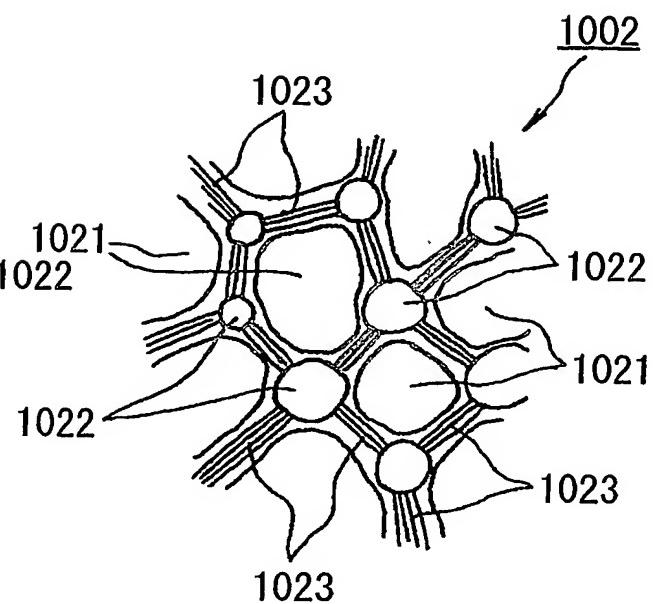
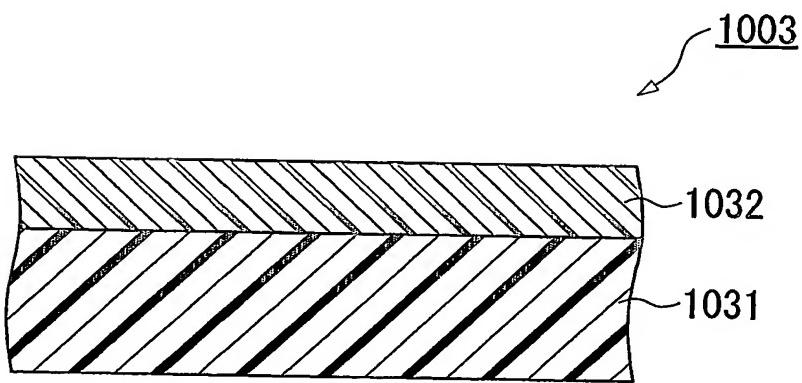


FIG. 14



7/11

FIG. 15

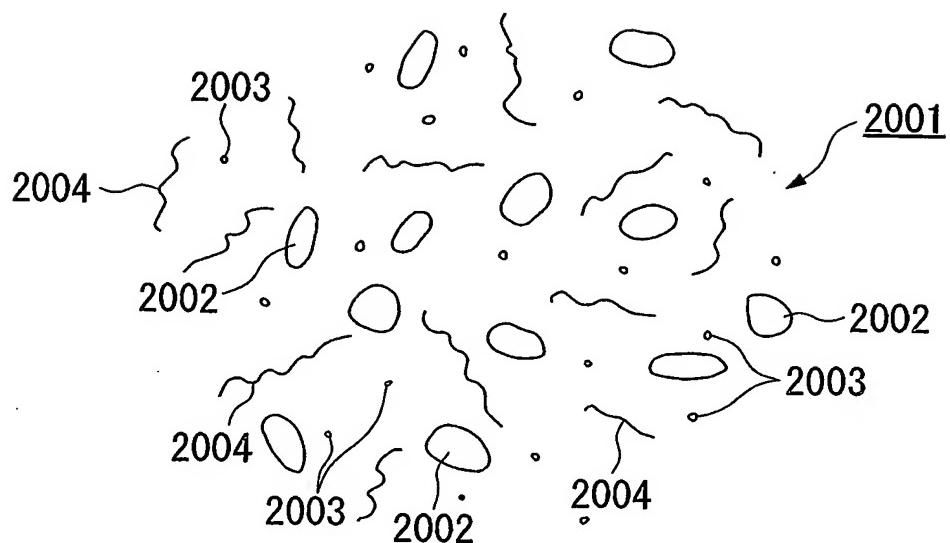
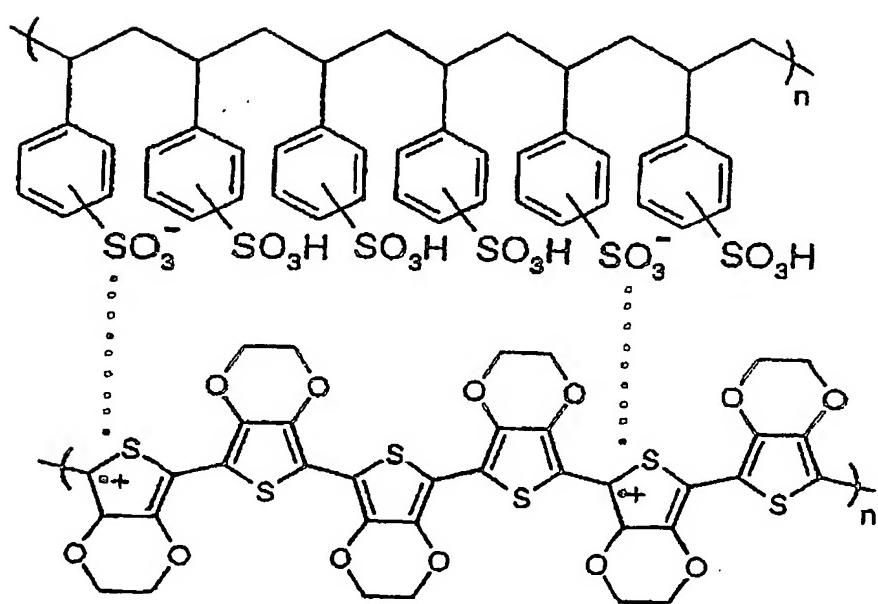


FIG. 16



8/11

FIG. 17A

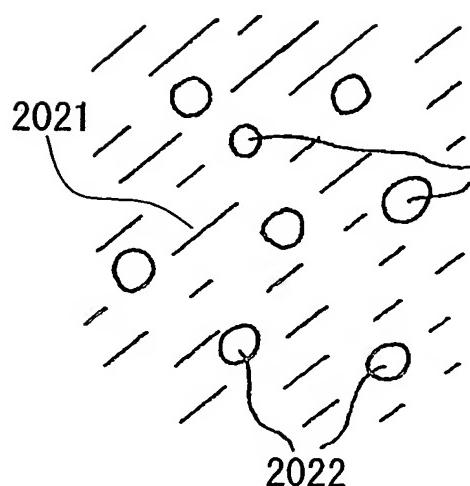


FIG. 17B

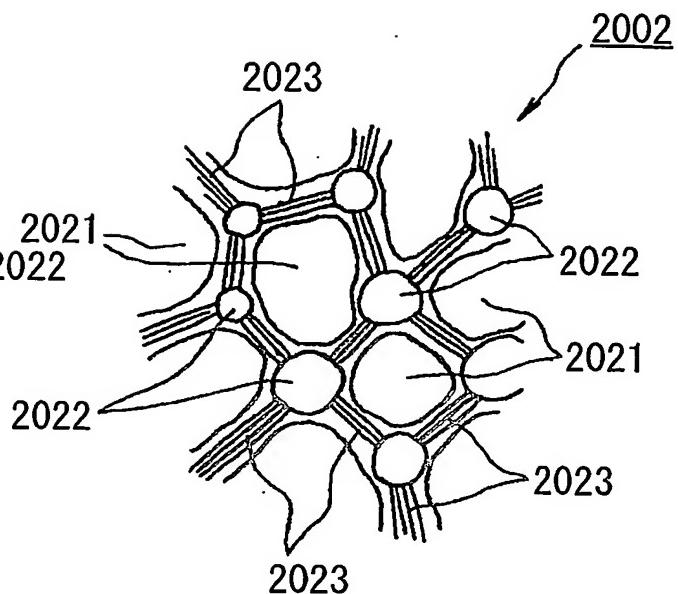
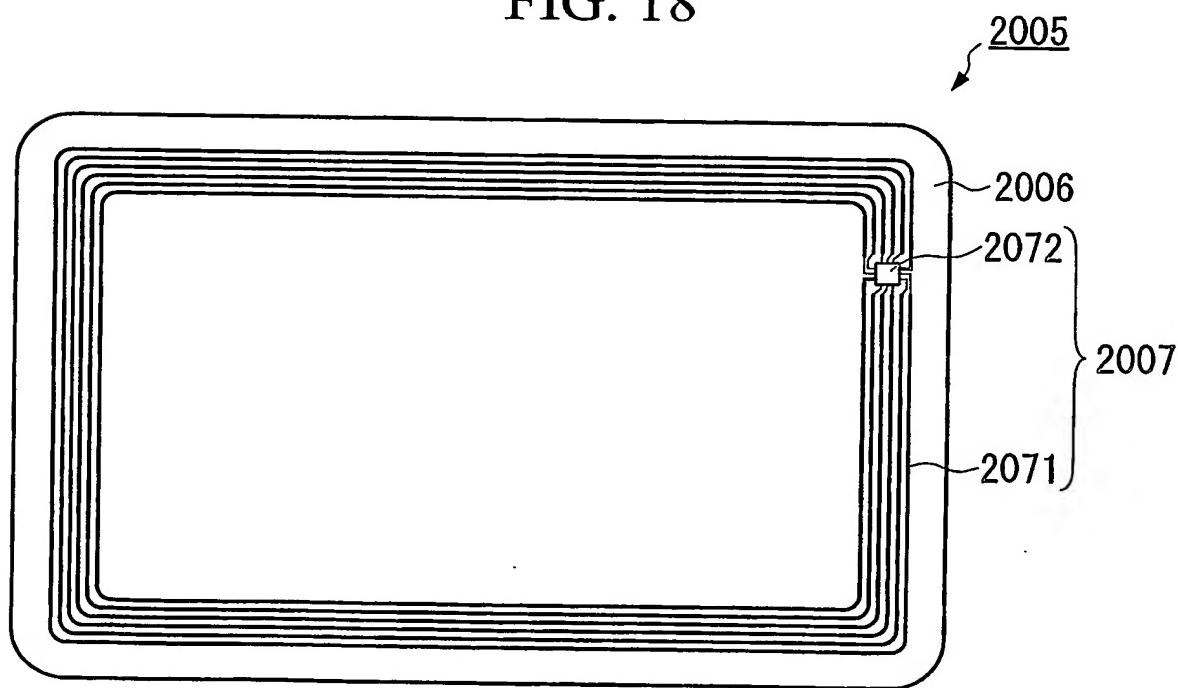
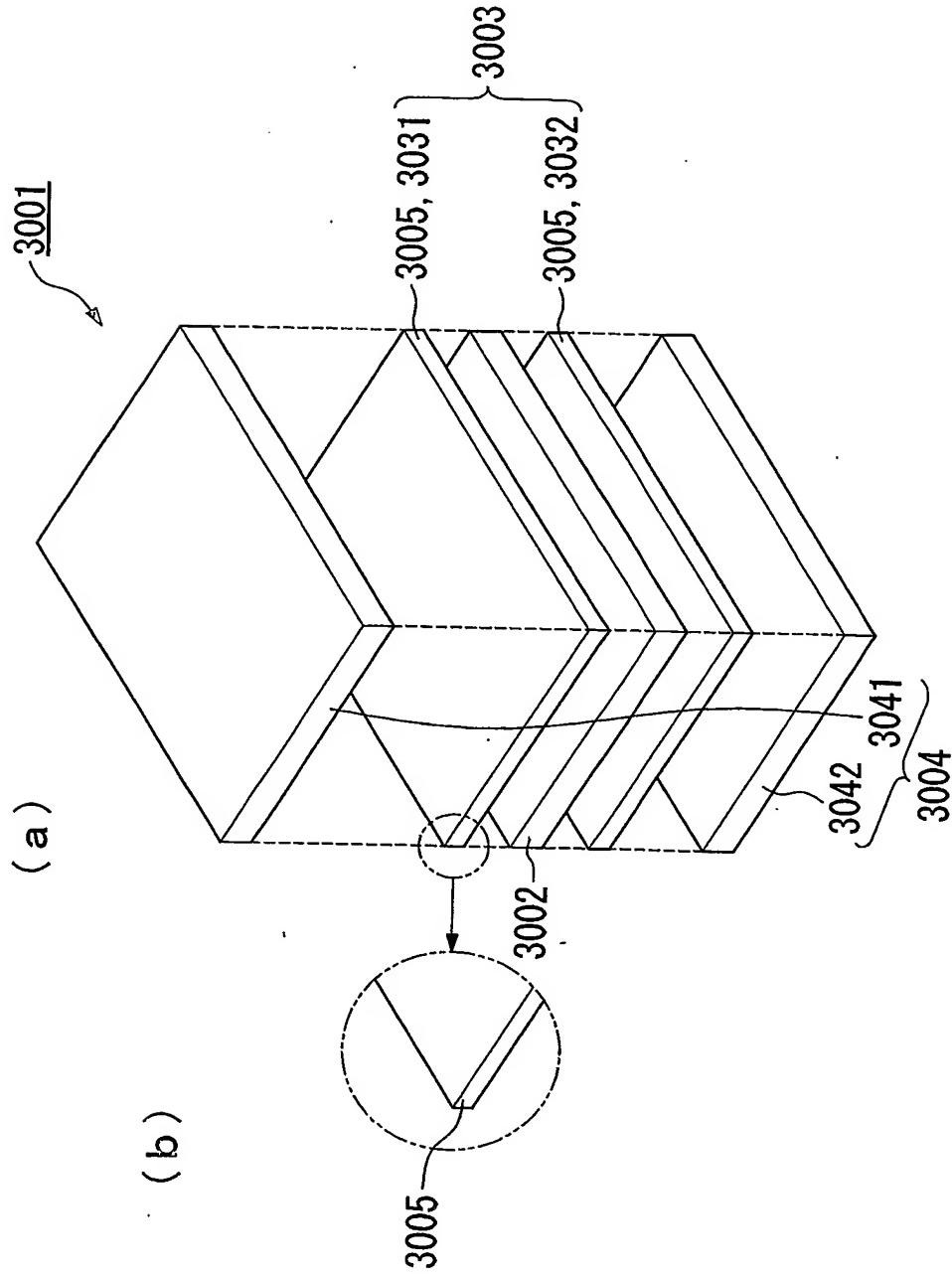


FIG. 18



9/11

FIG. 19



10/11

FIG. 20

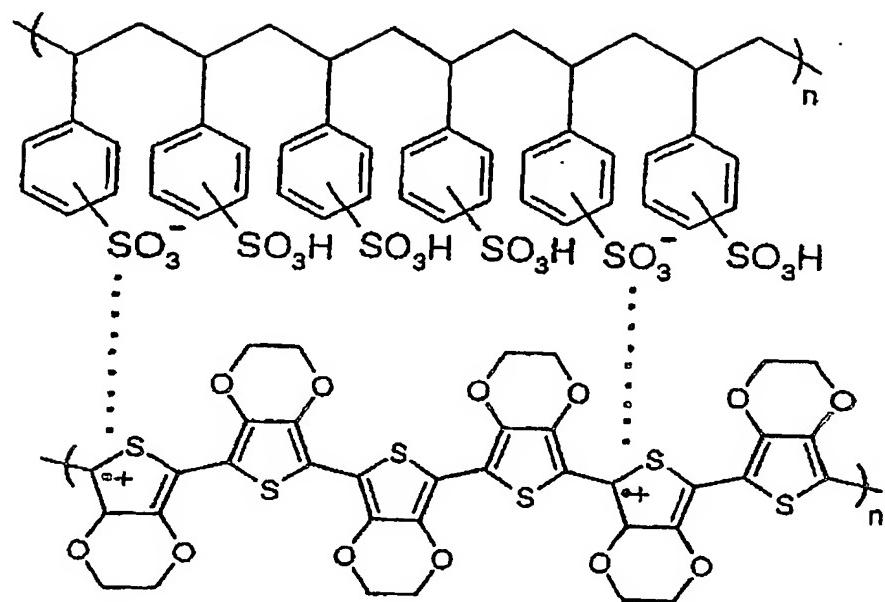
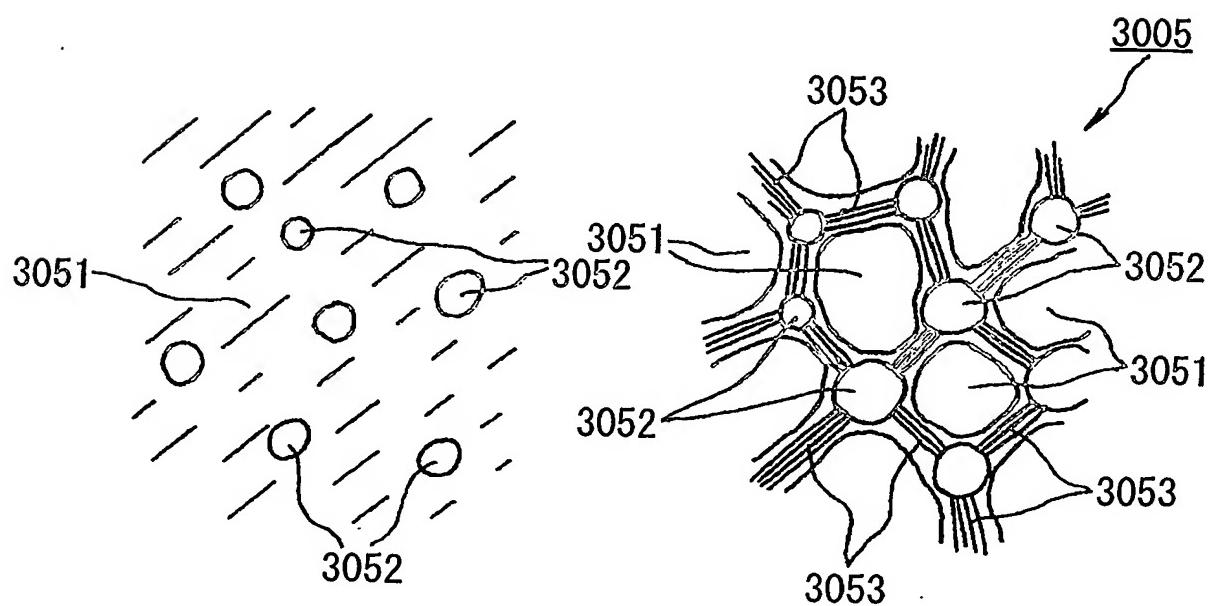


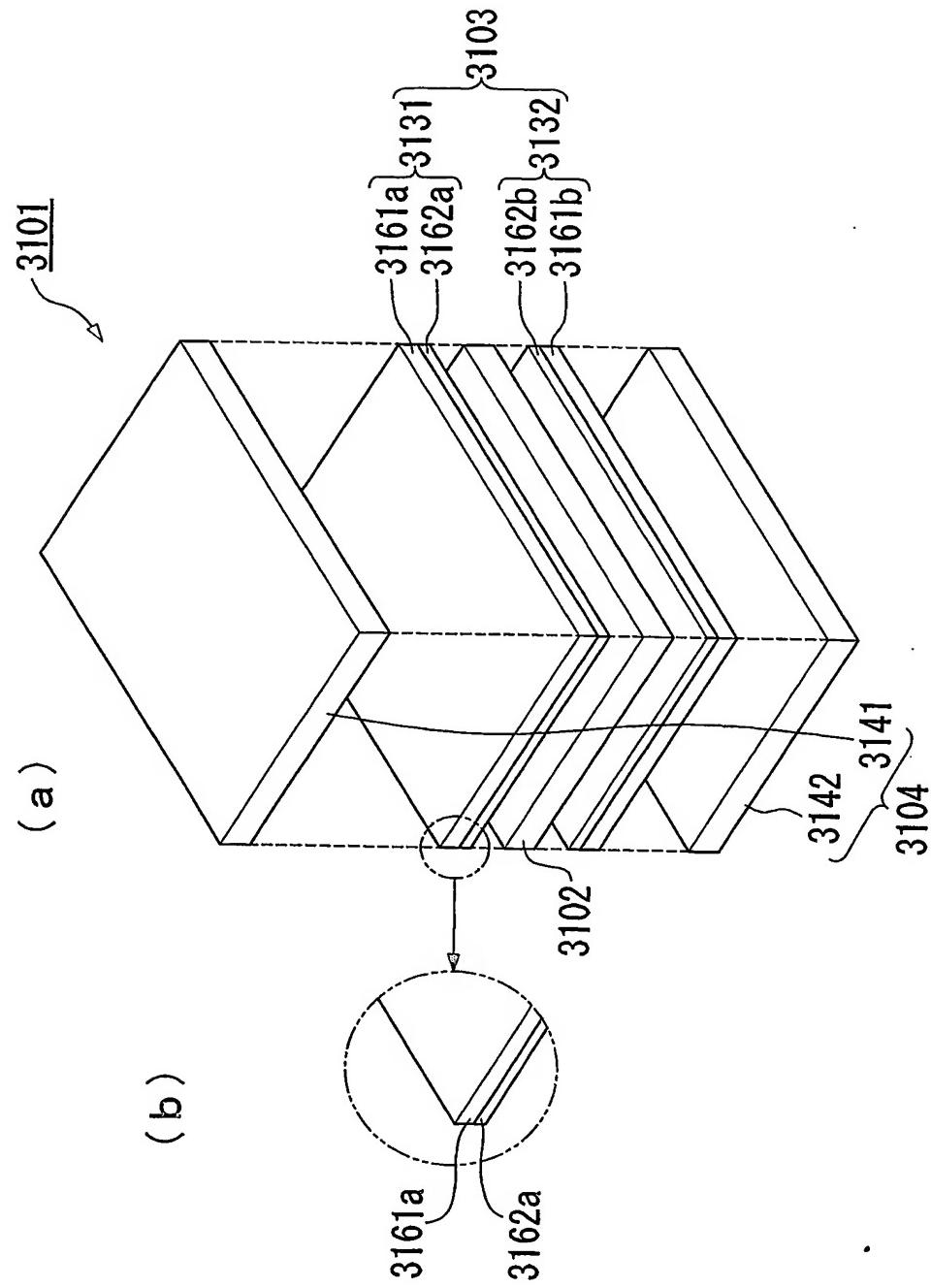
FIG. 21A

FIG. 21B



11/11

FIG. 22



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C08L101/00, C08L65/00, H01B1/12, H01M4/86, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C08L101/00, C08L65/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 64-87637 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 31 March, 1989 (31.03.89), Full text (Family: none)	1-24
A	JP 11-290286 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 26 October, 1999 (26.10.99), Full text (Family: none)	1-24
A	JP 4-293951 A (Kuraray Co., Ltd.), 19 October, 1992 (19.10.92), Full text (Family: none)	1-24

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 April, 2004 (14.04.04)Date of mailing of the international search report
27 April, 2004 (27.04.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2004/000713
--

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-2898 A (Bayer AG.), 07 January, 2000 (07.01.00), Full text & EP 961156 A2 & US 6157479 A1 & DE 19824186 A	1-24
A	JP 3-258239 A (Lintec Corp.), 18 November, 1991 (18.11.91), Full text (Family: none)	1-24
A	JP 2001-406 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 09 January, 2001 (09.01.01), Full text (Family: none)	1-24
E,A	JP 2003-213148 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 30 July, 2003 (30.07.03), Full text (Family: none)	1-24

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/000713

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08L101/00, C08L65/00
H01B1/12, H01M4/86, H01M8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08L101/00, C08L65/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 64-87637 A (三井東圧化学株式会社) 1989.03.31, 全文献 (ファミリーなし)	1-24
A	JP 11-290286 A (積水化成品工業株式会社) 1999.10.26, 全文献 (ファミリーなし)	1-24
A	JP 4-293951 A (株式会社クラレ) 1992.10.19, 全文献 (ファミリーなし)	1-24
A	JP 2000-2898 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 2000.01.	1-24

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.04.2004

国際調査報告の発送日

27.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

中島 康子

4 J 8416

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/000713

C (続き) 引用文献の カテゴリー*	関連すると認められる文献 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	07, 全文献 & EP 961156 A2 & DE 19824186 A & US 6157479 A1 JP 3-258239 A (リンテック株式会社) 1991.11.18, 全文献 (ファミリーなし)	1-24
A	JP 2001-406 A (積水化成品工業株式会社) 2001.01.09, 全文献 (ファミリーなし)	1-24
E A	JP 2003-213148 A (三菱レイヨン株式会社) 2003.07.30, 全文献 (ファミリーなし)	1-24